F 947

KAT

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÂNE

Institut ... OBMEN VYMENA - WYMIANA TAUSCH - OMEHA

STUDII ȘI CERCETĂRI DE CHIMIE

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

ANUL I

1953

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÂNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÂNE

STUDII ŞI CERCETĂRI
DE
CHIMIE

ANUL I
1953

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÂNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACAD. GH. SPACU, Redactor responsabil;
ACAD. R. CERNĂTESCU; C. D. NENIȚESCU, Membru corespondent al Academiei R.P.R.; ACAD. I. MURGULESCU; C. N. IONESCU, Membru corespondent al Academiei R.P.R.; ACAD. R. RIPAN

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÂNE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE

Tomul I, 1953

SUMAR

	Pag.
Cuvânt înainte	7
G. SPACU şi SANDA LUPAN, O nouă metodă gravimetrică pentru dozarea mercurului	9
I. TĂNĂSESCU şi MARIA IONESCU, Contribuţii la sinteza plasmochinei	19
C. N. IONESCU, E. REPCIUC, M. CONSTANTINESCU şi M. SIMIONOVICI, Contribuţii la valorificarea florei indigene. VI. Preparate de *Polygonum hydropiper* indigen ca înlocuitoare de *Hydrastis canadensis*	27
M. SAVUL, Asupra conţinutului de vanadiu în cărbuni	33
I. SELMICIU, V. NICULESCU şi T. GOSTEA, Acidul 2,5-dihidroxibenzoic (acidul gentisic)	37
DIMITRIE ISĂCESCU, AURORA POPESCU şi PETRA IONESCU, Asupra unor acţiuni peroxidazice. V. Acţiunea sucului de cartofi, a sărurilor şi a apelor minerale asupra benzidinei în prezenţa apei oxigenate	41
CORINA IORDACHE, Aplicarea metodei picăturilor la cercetarea difuziei acidului acetic prin membrana lichidă toluen-apă	51
OSCAR FREHDEN, SUZANA HOLCMAN şi ALEXANDRU DRĂGAN, Stabilirea unui sistem de control analitic pentru caracterizarea hexametafosfatului de sodiu	65
S. COSMA, O nouă metodă gravimetrică pentru dozarea mercurului, ca element	73
IOAN V. NICOLESCU, M. KLANG, CARMEN LERESCU şi ELVIRA MANOLE, Contribuţii la studiul utilizării gudroanelor crezolice în agricultură	81
ILIE MATEI, ELENA COCEA şi MARIA GRIGORAŞ, Contribuţii la prepararea răşinilor fenolice de turnare	89
PREMIILE STALIN ÎN CHIMIE PE ANUL 1951	97
PREMIILE DE STAT ÎN CHIMIE PE ANII 1950 — 1951	107
Recenzii	117

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÂNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

ÉTUDES ET RECHERCHES DE CHIMIE

Tome Ier, 1953

SOMMAIRE

	Page
Avant-propos	7
G. SPACU et SANDA LUPAN, Une nouvelle méthode de dosage gravimétrique du mercure	9
I. TĂNĂSESCU et MARIA IONESCU, Contributions à la synthèse du plasmoquine	19
C. N. IONESCU, E. REPCIUC, M. CONSTANTINESCU et M. SIMIONOVICI, Contributions à la mise en valeur de la flore indigène. VI. Produits de *Polygonum hydropiper* indigène comme succédané des produits de *l'Hydrastis canadensis*	27
M. SAVUL, Sur la teneur en vanadium des charbons	33
I. SELMICIU, V. NICULESCU et T. GOSTEA, Acide 2,5-dihydroxybenzoïque (acide gentisique)	37
DIMITRIE ISĂCESCU, AURORA POPESCU et PETRA IONESCU, Sur certains effets de péroxydase. V. L'action du suc de pommes de terre, des sels et des eaux minérales sur la benzidine en présence de l'eau oxygénée	41
CORINA IORDACHE, Application de la méthode des gouttes à l'étude de la diffusion de l'acide acétique à travers la membrane liquide toluène-eau	51
OSCAR FREHDEN, SUZANA HOLCMAN et ALEXANDRU DRĂGAN, Établissement d'un système de contrôle analytique pour caractériser l'hexamétaphosphate de sodium	65
S. COSMA, Une nouvelle méthode de dosage gravimétrique du mercure sous forme d'élément	73
ION V. NICOLESCU, M. KLANG, CARMEN LERESCU et ELVIRA MANOLE, Contributions aux recherches sur l'emploi des goudrons crésoliques en agriculture	81
ILIE MATEI, ELENA COCEA et MARIA GRIGORAȘ, Contributions à la préparation des résines phénoliques coulées	89
LES PRIX STALINE DE CHIMIE EN 1951	97
LES PRIX D'ÉTAT DE CHIMIE EN 1950—1951	107
Comptes rendus	117

EDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Том 1 1953

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	7
Г. СПАКУ и С. ЛУПАН, Новый гравиметрический метод определения ртути	9
И. ТЭНЭСЕСКУ и М. ИОНЕСКУ, К синтезу плазмохина	19
К. Н. ИОНЕСКУ, Е. РЕПЧУК, М. КОНСТАНТИНЕСКУ и М. СИМИОНОВИЧ, К использованию местной флоры. VI. Препараты из местного Polygonum hydropiper, как заместители препаратов Hydrastis canadensis	27
М. САВУЛ, О содержании ванадия в угле	33
И. СЕЛМИЧУ, В. НИКУЛЕСКУ и Т. ГОСТЯ, 2,5 — дигидроксибензойная кислота (гентизовая кислота)	37
Д. ИСЭЧЕСКУ, А. ПОПЕСКУ и П. ИОНЕСКУ, О некоторых пероксидазных эффектах. V. Действие картофельного сока, солей и минеральных вод на бензидин в присутствии перекиси водорода	41
К. ИОРДАКЕ, Применение капельного метода при исследовании диффузии уксусной кислоты через жидкую мембрану толуол-вода	51
О. ФРЕХДЕН, С. ГОЛЬКМАН, и А. ДРЭГАН, Аналитическая система контроля для характеристики гексаметафосфата натрия	65
С. КОСМА, Новый гравиметрический метод определения ртути как элемента	73
И. В. НИКОЛЕСКУ, М. КЛАНГ, К. ЛЕРЕСКУ и Е. МАНОЛЕ, К изучению применения крезоловых гудронов в земледелии	81
И. МАТЕЙ, Е. КОЧА и М. ГРИГОРАШ, К изготовлению отлитых фенольных смол	89
СТАЛИНСКИЕ ПРЕМИИ ЗА РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ЗА 1951 год	97
ГОСУДАРСТВЕННЫЕ ПРЕМИИ ЗА РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ЗА 1950—1951 года	107
Рецензии	117

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

CUVÂNT ÎNAINTE

In regimul de democrație populară, poporul nostru muncitor a creat condiții noi de viață, ne mai întâlnite în țara noastră. Aceste condiții dau astăzi posibilitatea tuturor oamenilor noștri de știință legați de năzuințele poporului, ca înarmați cu știința și tehnica sovietică cea mai înaintată din lume, să pună în valoare imensele bogății ale țării noastre, în folosul celor ce muncesc.

Academia R.P.R., instituție creată de regimul de democrație populară, își desfășoară întreaga sa activitate pe baza sprijinului și îndrumărilor permanente date de Partidul Muncitoresc Român și Guvernul Republicii Populare Române. Caracteristica cea mai de seamă a acestei activități este orientarea ei justă spre rezolvarea problemelor ridicate de construirea socialismului în țara noastră. Ea se bazează pe ideologia marxist-leninistă, pe realizările și experiența științei sovietice.

Acesta este drumul pe care merg astăzi cercetătorii chimiști din institutele și colectivele de chimie ale Academiei R.P.R.

Chimiștii din institutele și colectivele de chimie ale Academiei R.P.R., preocupați de a imprima științei chimiei caracterul nou, sănătos, luptă cu hotărîre pentru combaterea teoriilor reacționare, dăunătoare progresului chimiei din țara noastră și pentru legarea cercetărilor lor de marile sarcini ale construirii socialismului în Patria noastră.

Revista « Studii și Cercetări de Chimie » are scopul de a oglindi realizările institutelor și colectivelor de chimie din țara noastră și de a pune aceste realizări la îndemâna tuturor cercetătorilor chimiști din institute și din producție.

Ea trebue să ofere în paginile sale loc pentru publicarea lucrărilor tuturor cadrelor de chimiști vârstnici și tineri, să devină un îndreptar în munca și desvoltarea, atât ale cadrelor formate, cât și ale celor tinere, să contribue la desvoltarea lor, să promoveze noi cadre de chimiști.

Revista va constitui o tribună pentru desfășurarea vie a luptei de opinii, asigurând astfel ca știința chimiei în țara noastră să se desvolte în mod continuu.

Ea va trebui să acorde atenția cuvenită reconsiderării savanților chimiști din trecut, care prin activitatea lor au contribuit la desvoltarea chimiei în țara noastră.

In revista « Studii și Cercetări de Chimie » se va oglindi uriașa desvoltare pe care a luat-o știința chimiei în cea mai înaintată țară din lume, Uniunea Sovietică, și de asemenea în țările de democrație populară.

Știința chimiei din țara noastră, prin institutele de chimie create, prin cercetările puse în slujba poporului muncitor, ca și prin această revistă, se va desvolta din ce în ce mai mult, contribuind nemijlocit la traducerea în viață a legii de bază a socialismului, satisfacerea maximală a nevoilor materiale și culturale mereu crescânde ale celor ce muncesc, la înflorirea scumpei noastre Patrii, Republica Populară Română.

ACAD. GH SPACU

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul I, 1953

O NOUĂ METODĂ GRAVIMETRICĂ PENTRU DOZAREA MERCURULUI

DE

ACADEMICIAN G. SPACU şi SANDA LUPAN

Comunicare prezentată în şedinţa din 20 Aprilie 1953

Metodele de dozarea elementelor sub formă de săruri, rezultate prin tratare cu reactivi organici, sau sub formă de combinaţii complexe, duc în general la rezultate mai precise, datorită ponderei moleculare mai mari a acestor combinaţii.

Mercurul este unul din elementele care formează un număr însemnat de combinaţii complexe, dintre care unele pot fi utilizate pentru dozarea cantitativă gravimetrică a acestui element.

Dintre metodele citate în literatură, care folosesc combinaţiile mercurului cu substanţe organice, metoda dată de H. Funk şi F. Römer (1) utilizează pentru dozarea gravimetrică a mercurului, precipitarea sub formă de antranilat de mercur — Hg $(C_7H_6O_2N)_2$, care nu duce însă la rezultate mulţumitoare în prezenţa sărurilor de amoniu sau a sărurilor alcaline.

Dintre metodele care utilizează combinaţii complexe ale mercurului, pentru dozarea gravimetrică a acestui element, citãm:

Metoda W. Herzog (2), care recomandă pentru dozarea gravimetrică a mercurului, precipitatul format prin tratare cu clorhidrat de benzidină — (Hg Bzd)Cl_2.

Metoda G. Spacu şi J. Dick (3), în care mercurul este precipitat şi dozat sub formă de $[HgPy_2]$ Cr_2O_7, precipitat galben-portocaliu, cristalin.

Tot G. Spacu împreună cu G. Suciu (4) utilizează pentru dozarea mercurului o combinaţie nouă, şi anume $[HgI_4]$ $[Cu\ en_2]$: metoda este foarte precisă şi sensibilă, putând fi utilizată şi pentru microdozări. Precipitatul format este albastru-violet, cristalin.

O altă metodă, care conduce de asemenea la rezultate precise, este aceea dată de G. Spacu şi P. Spacu (5) în care se precipită mercurul ca $[HgI_4]$ $[Cu\ pn_2{}^*]$ în soluţie neutrală, când se obţine un precipitat albastru-violet, cristalin.

---

* pn = propilendiamina.

R. Berg şi W. Roebling (6) precipită mercurul cu tionalidă, în soluţie clorhidrică. Se formează un complex intern de compoziţie: $Hg\ (C_{12}H_{10}ONS)_2$.

O metodă indirectă care permite precipitarea mercurului în prezenţa a mai multor elemente, dar care nu duce la rezultate precise prin cântărirea ca atare a precipitatului obţinut, este metoda lui C. Mahr (7), în care se precipită mercurul sub formă de Reineckat mercuric $Hg\left[Cr\begin{matrix}(CNS)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]_2$. Această substanţă se calcinează şi se cântăreşte Cr_2O_3 rezultat.

★

In lucrarea de faţă s'a utilizat pentru dozarea mercurului combinaţia complexă $I_2\ [Cr_4\ (OH)_6\ en_6]\ [HgI_4]_2$—rezultată la tratarea tetraiodo-mercuratului de potasiu — $[HgI_4]K_2$ — cu iodura hexaetilendiamin-hexol-tetracromică: $[Cr_4(OH)_6en_6]I_6$.

Incercările efectuate în această lucrare au arătat că precipitarea mercurului cu reactivul de mai sus este cantitativă, astfel încât acest reactiv poate fi folosit pentru dozarea mercurului.

Intr'o lucrare publicată de P. Pfeiffer (8), făcută cu scopul de a prepara o serie de combinaţii complexe, utilizând hexol-ammina: $[Cr_4(OH)_6en_6]\ X_6$, se găseşte menţionată şi o combinaţie asemănătoare cu aceea obţinută de noi, cu diferenţa că ea este însă octo-hidratată. Cum lucrarea citată a avut un alt scop, autorul nu a urmărit dacă mercurul este precipitat cantitativ şi nu a stabilit că reactivul ar putea fi folosit la dozarea mercurului.

Lucrând în soluţii neutrale, în prezenţa iodurii de potasiu şi apoi cu un exces de $[Cr_4(OH)_6en_6]I_6$, am obţinut în lucrarea de faţă, o combinaţie care, după spălare cu alcool şi eter şi uscare în vid, corespunde la următoarea compoziţie: $I_2[Cr_4(OH)_6en_6]\ [HgI_4]_2$. Această substanţă are ponderea moleculară 2340,46 şi un conţinut de mercur de 17,14%.

Precipitatul, la început amorf, devine, după câteva minute de agitare, cristalin şi filtrează uşor. Singurul neajuns al acestui precipitat este o oarecare tendinţă de a se lipi de pahar, îngreunând întru câtva trecerea ultimelor urme de precipitat în creuzetul filtrant.

Rezultate interesante au fost obţinute de noi, lucrând în soluţii acide. Astfel, în prezenţa acidului azotic, 2 atomi de iod din combinaţia complexă de mai sus sunt înlocuiţi prin 2 grupe $(NO_3)^-$, rezultând după spălare cu alcool şi eter o combinaţie care corespunde la formula:

$$(NO_3)_2[Cr_4(OH)_6en_6]\ [HgI_4]_2$$

cu ponderea moleculară 2210,46 şi în care mercurul intră cu 18,15%.

Această substanţă este puţin mai deschisă la culoare, precipitarea mercurului fiind, de asemenea, cantitativă.

In prezența acidului clorhidric, cei 2 atomi de iod din sfera a doua a complexului sunt de data aceasta înlocuiți prin 2 atomi de clor, rezultând următoarea combinație:

$$Cl_2[Cr_4(OH)_6en_6]\ [HgI_4]_2 \cdot 5H_2O.$$

Deși substanța a fost spălată cu alcool și eter și uscată în vid pe anhidridă fosforică, ea reține totuși 5 molecule de apă. Ponderea moleculară a acestei substanțe este de 2247,54 și conține 17,85% Hg. Ca și în cazul când se lucrează în soluție azotică, precipitarea este cantitativă, iar combinația obținută are o coloratie roz ceva mai deschisă decât a combinației obținute în soluție neutrală. Acest precipitat se spală ușor și nu se lipește de pahar.

După cum s'a arătat mai sus, noua substanță obținută conține 5 molecule de apă, pe care le pierde prin încălzire abia la 100°— 110°C, fără ca substanța să-și piardă aspectul, astfel încât mercurul s'ar putea doza și după uscarea precipitatului la această temperatură.

Atât când se lucrează în soluții neutrale, cât și în cele acide, este necesar ca reactivul să fie adăugat în exces (soluția de deasupra precipitatului să fie totdeauna puternic colorată în roz). După reacție este recomandabil să se lase precipitatul timp de 2 ore, în care interval el se depune sub o formă cristalină, iar soluția devine limpede.

Partea experimentală

1. In soluții neutrale s'a obținut, după cum am arătat, combinația

$$I_2[Cr_4(OH)_6en_6]\ [HgI_4]_2.$$

Compoziția acestei substanțe a fost stabilită prin următoarele analize:

Iod		Găsit	Calculat
S = 0,1545 g	IAg = 0,1544 g	I% = 54,01	I% = 54,22
S = 0,1235 g	IAg = 0,1236 g	I% = 54,10	—

Mercur		Găsit	Calculat
S = 0,2029 g	HgS = 0,0402 g	Hg% = 17,07	Hg% = 17,14
S = 0,1500 g	HgS = 0,0296 g	Hg% = 17,00	—

Crom		Găsit	Calculat
S = 0,1590 g	Cr_2O_3 = 0,0203 g	Cr% = 8,73	Cr% = 8,88
S = 0,1235 g	Cr_2O_3 = 0,0157 g	Cr% = 8,70	—

Pentru dozarea iodului s'a desagregat substanța prin fierbere cu carbonat de sodiu. S'a filtrat precipitatul de hidroxid de crom și de carbonat bazic de mercur rezultat, iar în filtratul, acidulat cu acid azotic, s'a precipitat iodul cu azotat de argint. Prin calcinarea precipitatului rezultat la tratarea cu carbonat de sodiu, s'a determinat conținutul în crom, sub formă de Cr_2O_3, mercurul volatilizându-se în timpul calcinării.

Pentru dozarea mercurului, substanța a fost desagregată prin încălzire cu o soluție de cianură de potasiu, la cca 80°C. In soluția limpede și fierbinte s'a

introdus hidrogen sulfurat, până la precipitarea completă a sulfurii de mercur. S'a filtrat şi s'a cântărit mercurul ca sulfură.

Precipitarea mercurului ca $I_2[Cr_4(OH)_6en_6][HgI_4]_2$ este cantitativă şi poate fi cu succes utilizată pentru dozarea gravimetrică a acestui element în soluţie neutrală.

Modul de lucru. In soluţia ce conţine sarea de mercur, se adaugă o cantitate de iodură de potasiu, până la disolvarea precipitatului de iodură mercurică format la început. Se obţine astfel $[Hg\ I_4]K_2$, în soluţia căruia se adaugă un exces de reactiv: $[Cr_4(OH)_6en_6]I_6$ (soluţie saturată în apă, cca 0,6%), până nu se mai formează precipitat, iar soluţia apare puternic colorată în roz (15 — 20 cm^3 reactiv în exces).

Se agită timp de 2 — 3 minute şi se lasă apoi soluţia să stea timp de două ore, în care interval precipitatul, la început amorf, se depune sub o formă cristalină. Se filtrează printr'un creuzet de porţelan, cu massă filtrantă, adus în prealabil la pondere constantă prin spălare cu alcool şi eter şi uscare în vid, pe anhidridă fosforică.

Pentru a aduce tot precipitatul din pahar în creuzet, am utilizat însăşi soluţia filtrată.

Precipitatul a fost spălat apoi de 2 — 3 ori cu foarte puţină apă, apoi cu alcool 50% şi în urmă cu alcool şi eter şi uscat în vid, într'un exicator cu anhidridă fosforică.

$$\text{Raportul: } \frac{2Hg}{I_2[Cr_4(OH)_6en_6]\ [HgI_4]_2} = 0{,}1714$$

Preciziunea acestei noi metode a fost studiată pe cantităţi cunoscute de mercur, ce au variat între 0,0079 g şi 0,0721 g. Pentru cantităţi mai reduse de 5 mg Hg, metoda nu este indicată, deoarece din pricina dificultăţilor semnalate la spălare, se obţin rezultate ceva mai mici.

In cazul când cantitatea de mercur este prea mare (de ordinul decigramelor), se obţine un precipitat voluminos, care uscându-se mai greu, dozarea durează ceva mai mult.

Rezultatele obţinute cu această nouă metodă sunt trecute în tabloul Nr. 1, şi după cum se vede, ele sunt foarte mulţumitoare. Diferenţele între cantitatea de mercur prezentă în soluţie şi cantitatea de mercur găsită, nu depăşesc 0,1 mg. Majoritatea diferenţelor sunt în minus şi aceasta provine numai din cauza dificultăţii de a trece ultimele urme de precipitat în creuzet, după cum s'a menţionat mai înainte.

2. Lucrând în prezenţa acidului azotic, am obţinut o nouă combinaţie

$$(NO_3)_2\ [Cr_4(OH)_6en_6]\ [HgI_4]_2,$$

în care cei doi atomi de iod din sfera a doua a complexului sunt înlocuiţi cu doi radicali $(NO_3)^-$.

Compoziţia acestei substanţe rezultă din analizele menţionate mai jos.

In scopul de a vedea dacă şi această combinaţie complexă poate fi utilizată pentru dozarea gravimetrică a mercurului, s'au precipitat cantităţi cunoscute de clorură mercurică, după aceeaşi metodă descrisă mai sus, cu diferenţa că s'a adăugat în plus în soluţie, 1 cm^3 acid azotic 2 N (la un volum de 20 cm^3).

TABLOUL Nr. 1

Nr. crt.	$HgCl_2$ cântărit g	Hg prezent în soluţii g	$I_2[Cr_4(OH)_6en_6][Hg\ I_4]_2$ g	Hg găsit g	Diferenţa g
1	0,0107	0,0079	0,0458	0,00785	−0,00005
2	0,0111	0,0082	0,0483	0,00827	+0,00007
3	0,0135	0,0100	0,0587	0,0100	0,0000
4	0,0140	0,0103	0,0602	0,0103	0,0000
5	0,0158	0,0117	0,0675	0,0116	−0,0001
6	0,0179	0,0132	0,0765	0,0131	−0,0001
7	0,0202	0,0149	0,0869	0,0149	0,0000
8	0,0240	0,0177	0,1026	0,0176	−0,0001
9	0,0278	0,0205	0,1190	0,0204	−0,0001
10	0,0358	0,0264	0,1533	0,0263	−0,0001
11	0,0386	0,0285	0,1660	0,02845	−0,0005
12	0,0392	0,0289	0,1684	0,0288	−0,0001
13	0,0393	0,0290	0,1685	0,0289	−0,0001
14	0,0478	0,0353	0,2061	0,0353	0,0000
15	0,0643	0,0475	0,2765	0,0474	−0,0001
16	0,0976	0,0721	0,4203	0,0720	−0,0001

Analiza substanţei: $(NO_3)_2\ [Cr_4\ (OH)_6\ en_6]\ [Hg\ I_4]_2$

Iod		Găsit	Calculat
S = 0,1189 g	IAg = 0,1015 g	I% = 46,14	I% = 45,93
S = 0,0890 g	IAg = 0,0756 g	I% = 45,91	—

Crom		Găsit	Calculat
S = 0,1189 g	Cr_2O_3 = 0,0163 g	Cr% = 9,38	Cr% = 9,41
S = 0,0890 g	Cr_2O_3 = 0,0122 g	Cr% = 9,38	—

Mercur		Găsit	Calculat
S = 0,1910 g	SHg = 0,0394 g	Hg% = 17,80	$Hg^0/_0$ = 18,15
S = 0,1500 g	SHg = 0,0312 g	Hg% = 17,92	—

Rezultatele obţinute sunt trecute în tabloul Nr. 2. Ele sunt mulţumitoare, totuşi de o precizie ceva mai mică decât atunci când se lucrează în soluţii neutrale. Diferenţele faţă de cantitatea teoretică de mercur ajung până la 0,3 mg.

$$\text{Raportul: } \frac{2\ Hg}{(NO_3)_2\ [Cr_4(OH)_6en_6]\ [HgI_4]_2} = 0{,}1815$$

TABLOUL Nr. 2

Nr. crt.	$HgCl_2$ cântărit g	Hg prezent în soluție g	$(NO_3)_2[Cr_4(OH)_6en_6][Hg\ I_4]_2$ g	Hg găsit g	Diferența
1	0,0077	0,0060	0,0321	0,0058	−0,0002
2	0,0146	0,0108	0,0603	0,0109	+0,0001
3	0,0167	0,0124	0,0694	0,0125	+0,0001
4	0,0254	0,0188	0,1053	0,0191	+0,0003
5	0,0260	0,0192	0,1063	0,0193	+0,0001
6	0,0279	0,0206	0,1155	0,0209	+0,0003
7	0,0308	0,0228	0,1262	0,0229	+0,0001
8	0,0358	0,0264	0,1471	0,0266	+0,0002

3. După cum cei doi atomi de iod din combinația $I_2[Cr_4(OH)_6en_6]\ [HgI_4]_2$ sunt înlocuiți în soluții azotice prin radicalul $(NO_3)^-$, tot astfel în soluții clorhidrice ei sunt înlocuiți cu 2 atomi de clor. Analiza chimică a noii substanțe obținute în aceste condiții, ne-a condus la formula

$$Cl_2[Cr_4(OH_6)en_6]\ [HgI_4]_2 \cdot 5H_2O$$

Iod		Găsit	Calculat
S = 0,1059 g	IAg = 0,0882 g	I% = 45,01	I% = 45,17
S = 0,0809 g	IAg = 0,0675 g	I% = 45,09	—
S = 0,1387 g	IAg = 0,1161 g	I% = 45,26	—

Crom		Găsit	Calculat
S = 0,1059 g	Cr_2O_3 = 0,0145 g	Cr% = 9,35	Cr% = 9,25
S = 0,1236 g	Cr_2O_3 = 0,0173 g	Cr% = 9,41	—
S = 0,1387 g	Cr_2O_3 = 0,0185 g	Cr% = 9,16	—

Clor		Găsit	Calculat
S = 0,1059 g	ClAg = 0,0128 g	Cl% = 3,00	Cl% = 3,15
S = 0,0809 g	ClAg = 0,0110 g	Cl% = 3,36	—
S = 0,1387 g	ClAg = 0,0167 g	Cl% = 2,98	—

Mercur		Găsit	Calculat
S = 0,1059 g	SHg = 0,0219 g	Hg% = 17,80	Hg% = 17,85
S = 0,1138 g	SHg = 0,0234 g	Hg% = 17,75	—
S = 0,1694 g	SHg = 0,0353 g	Hg% = 17,96	—

Apă		Găsit	Calculat
S = 0,2173 g	H_2O = 0,0096 g	H_2O% = 4,41	H_2O% = 4,00

Pentru dozarea clorului, s'a desagregat substanța prin fierbere cu carbonat de sodiu, s'a filtrat, iar în soluția acidulată cu acid azotic, s'a precipitat cu azotat

de argint, suma IAg + ClAg. După cântărirea acesteia, s'a tratat precipitatul cu amoniac diluat, care disolvă clorura de argint.

Conţinutul de apă a fost determinat prin uscare la 105° C fără ca substanţa să-şi piardă aspectul. Aceste 5 molecule de apă nu pot fi îndepărtate prin uscare în vid pe anhidridă fosforică.

Analizând substanţa rezultată după uscare la 105°C, s'au obţinut următoarele date:

Iod		Găsit	Calculat
S = 0,0792 g	IAg = 0,0690 g	I% = 47,09	I% = 47,05
Crom		**Găsit**	**Calculat**
S = 0,0792 g	Cr_2O_3 = 0,0115 g	Cr% = 9,93	Cr% = 9,64
Mercur		**Găsit**	**Calculat**
S = 0,1276 g	SHg = 0,0280 g	Hg% = 18,89	Hg% = 18,54
Clor		**Găsit**	**Calculat**
S = 0,0792 g	ClAg = 0,0112 g	Cl% = 3,49	Cl% = 3,28

Precipitarea mercurului în soluţie clorhidrică este de asemenea cantitativă, permiţând dozarea gravimetrică a acestui element.

$$\text{Raportul: } \frac{2\ Hg}{Cl_2\ [Cr_4(OH)_6en_6]\ [HgI_4]_2 \cdot 5\ H_2O} = 0{,}1785$$

Modul de lucru în acest caz este acelaşi ca cel descris mai sus, cu singura modificare că în soluţia de sare mercurică, s'a adăugat în prealabil 1 cm^3 acid clorhidric 2 N în 20 cm^3 de soluţie, în loc de acid azotic.

Rezultatele obţinute, lucrând în soluţie clorhidrică cu cantităţi cunoscute de mercur, sunt trecute în tabloul Nr. 3. Şi în acest caz rezultatele sunt mulţumitoare. Diferenţele faţă de cantitatea teoretică de mercur ajung până la 0,2 mg.

TABLOUL Nr. 3

Nr. crt.	$HgCl_2$ cântărit g	Hg prezent în soluţie g	$Cl_2\ [Cr_4(OH)_6en_6]\ [HgI_4]_2 \cdot 5H_2O$ g	Hg găsit g	Diferenţa
1	0,0108	0,0080	0,0444	0,0079	−0,0001
2	0,0164	0,0121	0,0665	0,0119	−0,0002
3	0,0268	0,0198	0,1097	0,0196	−0,0002
4	0,0282	0,0208	0,1180	0,0210	+0,0002
5	0,0321	0,0237	0,1324	0,0236	−0,0001
6	0,0379	0,0280	0,1561	0,0279	−0,0001
7	0,0444	0,0328	0,1850	0,0330	+0,0002
8	0,0447	0,0330	0,1849	0,0330	0,0000

CONCLUZII

S'a instituit o nouă metodă de dozare gravimetrică a mercurului, pe baza combinaţiei complexe $I_2\ [Cr_4(OH)_6en_6]\ [Hg\ I_4]_2$, obţinută, atunci când se tratează tetraiodo-mercuratul de potasiu cu iodura hexaetilendiamin-hexol-tetracromică.

Lucrând în soluţie clorhidrică sau azotică, se obţin două combinaţii complexe noi şi anume

$$Cl_2\ [Cr_4(OH)_6en_6]\ [HgI_4]_2 \cdot 5H_2O \quad şi$$

$$(NO_3)_2\ [Cr_4(OH)_6en_6]\ [HgI_4]_2.$$

Şi aceste combinaţii permit dozarea cantitativă gravimetrică a mercurului în soluţiile acide respective.

Combinaţia $[Cr_4(OH)_6en)_6]I_6$, care serveşte ca reactiv în această metodă, poate fi obţinută prin tratarea cu iodură de potasiu a sulfatului respectiv $[Cr_4(OH)_6en_6]\ (SO_4)_3$, preparat după metoda indicată de P. Pfeiffer (8). Acest sulfat constitue un produs secundar la prepararea $[Cr\ en_3]\ Cl_3$.

Laboratorul de Chimie Anorganică şi Analitică,
Universitatea « C. I. Parhon »,
Bucureşti.

НОВЫЙ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе для количественной, гравиметрической определения ртути, используется комплексное соединение, получающееся при обработке тетраиодистортутного калия иодистым тетрахромовым гексол-гексаэтилендиамином: $[Cr_4(OH)_6en_6]I_6$, в нейтральном растворе. Это соединение обозначается следующей формулой:

$$I_2\ [Cr_4(OH)_6\ en_6]\ [HgI_4]_2$$

Результаты, полученные, при работе с известными количествами ртутной соли, обладают большой точностью. Разница между найденным количеством ртути и находящимся в растворе не превышает 0,1 мг Hg.

Этим способом получаются такие же точные результаты, как и в случае кислого раствора. Комплексные соединения, полученные в этом случае, немного отличаются от прежних, так как два атома иода из второй сферы комплекса замещаются радикалом примененной кислоты.

Таким образом при наличии азотной кислоты образуется соединение:

$$(NO_3)_2\ [Cr_4(OH)_6en_6]\ [HgI_4]_2,$$

в то время как при наличии хлористоводородной кислоты образуется соединение:

$$Cl_2\,[Cr_4(OH)_6en_6]\,[HgI_4]_2 \cdot 5\,H_2O$$

Осаждение ртути в виде этих двух соединений также количественно. Во всех случаях полученный осадок фильтруют через тигель с фильтрующей пластинкой, промывают алкоголем и эфиром и высушивают в пустоте, на фосфорном ангидриде.

Соединение, полученное в присутствии хлористоводородной кислоты, захватывает пять молекул воды, даже после промывки алкоголем и эфиром. Эти молекулы воды освобождаются только через нагревание при 110°, причем вещество не меняет своего вида.

Во всех случаях реакция была произведена при наличии некоторого количества иодистого калия для превращения трутного иона в ртутно-иодистый калий.

UNE NOUVELLE MÉTHODE DE DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DU MERCURE

(RÉSUMÉ)

En traitant le tétraiodo-mercurate de potassium — $[HgI_4]K_2$ — en solution neutre, par la combinaison complexe $[Cr_4(OH)_6en_6]I_6$, on obtient une substance rose, cristallisée, de la composition suivante:

$$I_2\,[Cr_4(OH)_6en_6]\,[HgI_4]_2$$

qui peut être utilisée pour le dosage quantitatif des sels mercuriques. Les dosages, effectués avec des quantités de mercure connues, sont très précis. La différence entre la quantité de mercure trouvée et celle qui est présente dans la solution, ne dépasse pas 0,1 mg Hg.

A l'aide de cette méthode, on peut tout aussi bien doser les sels mercuriques en solution acide. Seulement, dans ce cas, on obtient des combinaisons complexes, tant soit peu différentes, car les deux atomes d'iode de la seconde sphère du complexe sont remplacés par l'anion de l'acide employé.

Ainsi, en présence de l'acide azotique, on obtient la combinaison complexe suivante:

$$(NO_3)_2\,[Cr_4(OH)_6en_6]\,[Hg\,I_4]_2$$

tandis qu'en présence de l'acide chlorhydrique on obtient la combinaison

$$Cl_2\,[Cr_4(OH)_6en_6]\,[Hg\,I_4]_2 \cdot 5H_2O$$

Ces deux combinaisons peuvent aussi être utilisées pour le dosage gravimétrique du mercure.

Dans tous les cas, le précipité obtenu est filtré sur un creuset filtrant, lavé à l'alcool et à l'éther et séché ensuite dans le vide, en présence de l'anhydride phosphorique.

La combinaison obtenue en solution chlorhydrique retient cinq molécules d'eau, même après avoir été lavée à l'alcool et à l'éther. Ces molécules d'eau ne sont cédées qu'à 110°C et sans que la substance change d'aspect.

Dans tous les cas, la réaction a été effectuée en présence de la quantité d'iodure de potassium nécessaire à la transformation de l'ion mercurique en iodo-mercurate de potassium.

BIBLIOGRAFIE

1. H. Funk u. F. Römer, Z. f. anal. Chem., 1935, t. 101, p. 85.
2. W. Herzog, Chem. Ztg., t. 50, 1926, p. 642 şi C. Z., 1926, t. II, p. 1980.
3. G. Spacu u. J. Dick, Z. f. anal. Chem., 1929, t. 76, p. 273.
4. G. Spacu u. G. Suciu, Z. f. anal. Chem., 1929, t. 77, p. 334; t. 78, p. 244.
5. G. Spacu u. P. Spacu, Z. f. anal. Chem., 1932, t. 89, p. 187 şi Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1935, t. 7, p. 293.
6. R. Berg u. W. Roebling, Angew. Chem., 1935, t. 48, p. 597.
7. C. Mahr, Z. f. anal. Chem., 1936, t. 104, p. 241.
8. P. Pfeiffer, Z. f. anorg. u. allg. Chem., 1908, t. 58, p. 293.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul I, 1953

CONTRIBUŢII LA SINTEZA PLASMOCHINEI

DE

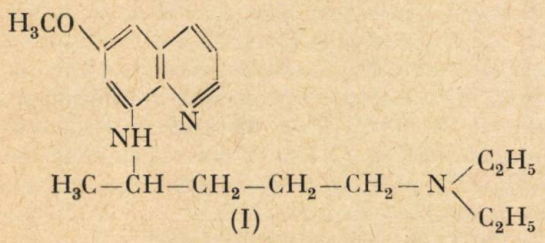
I. TĂNĂSESCU

MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.

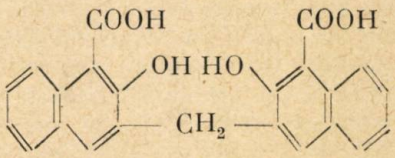
şi MARIA IONESCU

Se ştie că plasmochina este una dintre substanţele cele mai indicate pentru distrugerea formelor sexuate ale hematozoarului palustru. Ea este deci un gametocid foarte important din punct de vedere chimico-terapeutic.

Plasmochina, după verificările analitice făcute de I. L. Knunjanz, K. S. Topskijev şi G. V. Celinţev (1) este, din punct de vedere chimic, 6 - metoxi - 8 - amino-chinoleina- 5 - dietil-amino-pentan (I) salificată cu acidul dinaftil-metan-dioxi-dicarbonic (2) (bis 2-oxi-3-carboxi-naftil-1-metan) (II).



(I)



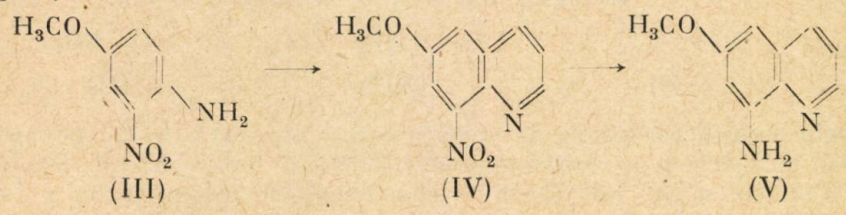
(II)

Se poate întrebuinţa ca medicament şi sub forma mult mai simplă de clorhidrat.

Deşi plasmochina este o substanţă care se prepară pe cale industrială, totuşi indicaţiile date în literatură, referitoare la sinteza ei, prezintă numeroase lacune, mai ales în ceea ce priveşte sinteza nucleului de bază, chinoleinic, al acestei substanţe.

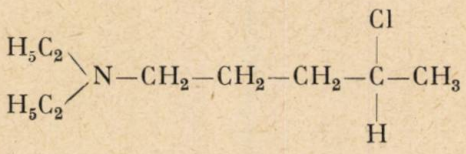
In toate sintezele menţionate în literatura ce ne-a stat la dispoziţie, se arată că punctul de plecare este 3-nitro-4-amino-1-metoxi-benzenul (3-nitro-4-amino-anisol) sau (3-nitro-p-anisidina) (III). Pornind dela această substanţă, printr'o sinteză Skraup, se ajunge la 6-metoxi-8-nitro-chinoleina (IV) care mai departe, prin reducere, permite obţinerea 6-metoxi-8-amino-chinoleinei (V).

Operaţiile de mai sus sunt date în schema următoare:



(III) (IV) (V)

6-metoxi-8-amino-chinoleina (V) prin condensare cu clorhidratul 1-dietil-amino-4-clor-pentanului (VI)



(VI)

dă naştere la plasmochină (I).

Din cele de mai sus rezultă că problema sintetică principală constă în sintetizarea 3-nitro-4-amino-1-metoxi-benzenului (III). Deşi această substanţă este indicată în literatură ca fiind un produs obţinut pe cale industrială, nu se indică precis calea urmată pentru obţinerea acestei substanţe.

In cele ce urmează vom arăta încercările şi rezultatele realizate de noi pentru obţinerea acestei substanţe (III), ţinând seama de următoarele deziderate:

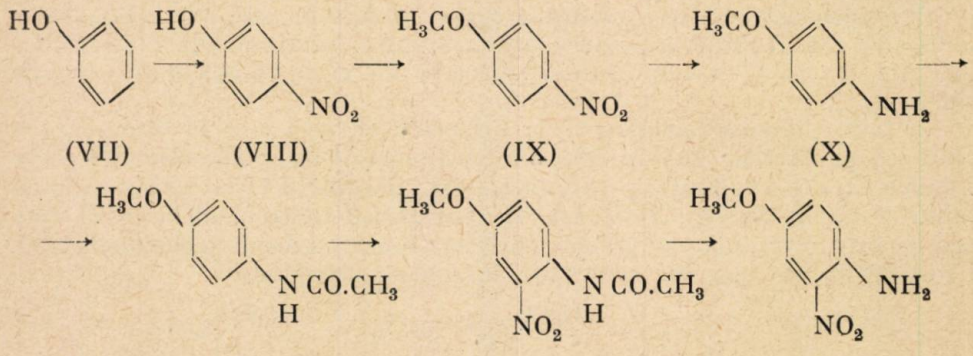
a) randamentele să fie cât mai mari posibile,

b) aparatura să fie cât mai simplă,

c) substanţele de bază să se găsească în ţară.

A. Intr'o primă serie de încercări, punctul de plecare a fost fenolul. Prin nitrarea fenolului (VII) cu un amestec nitrant (4) se obţine, cu un randament de 30% p-nitro-fenolul (VIII). Din acesta, prin metilare cu sulfat de metil (5), se obţine p-nitranisolul (p-metoxi-nitro-benzenul) (IX), cu un randament de 66%. Prin reducere cu polisulfură de sodiu (6), se obţine, cu un randament de 58%, p-anisidina (X), care se acetilează (7) cu acid acetic glacial, obţinându-se p-acet-anisidida (XI), cu un randament de 99%. Prin nitrarea acesteia cu NO_3H 11% (8) se obţine 3-nitro-p-acet-anisidida (XII), cu un randament de 40% şi prin hidroliză acidă cu SO_4H_2 25% (10), se pune în libertate, cu un randament de 87%, 3-nitro-4-amino-1-metoxi-benzenul (III).

Succesiunea acestor operaţii este dată de schema următoare:



Toată această succesiune de operaţii a fost efectuată de noi în repetate rânduri, atât pentru a verifica reproductibilitatea sintezelor, cât şi mai ales pentru stabilirea cât mai exactă a randamentelor respective.

Calea urmată de noi, indicată mai sus, prezintă următoarele inconveniente:

a) fenolul este un produs prim, relativ scump,

b) obținerea p-nitro-fenolului (VIII) se face cu un randament slab (30%) restul de 70% fiind o-nitro-fenol.

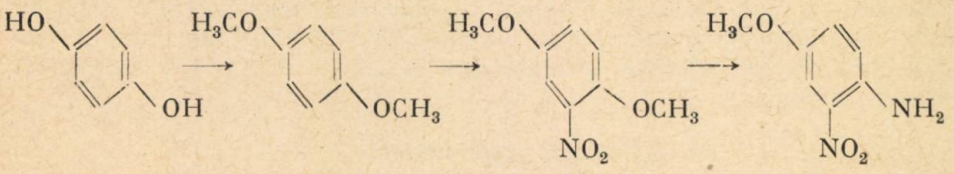
c) obținerea 3-nitro-p-acet-anisididei (XII) se face de asemenea cu un randament mic (40%).

Din cele de mai sus rezultă că această cale este nu numai anevoioasă, dar și scumpă, din cauza substanțelor de bază ce intră în reacție și mai ales din cauza randamentelor relativ mici.

B. Intr'o a doua serie de încercări s'a urmat calea următoare:

Se pornește dela hidrochinonă (XIII) care prin metilare cu sulfat de metil (11) trece, cu un randament de 90% în hidrochinon-dimetil-eter (XIV). Acesta, prin nitrare cu $NO_3Hd = 1{,}2$ (11), dă naștere nitro-hidrochinon-dimetil-eterului (XV), cu randament de 100%. Mai departe prin acțiunea unei soluții apoase de amoniac foarte concentrat (13), are loc substituirea unei funcțiuni metoxilice cu funcțiunea amino, dând naștere 3-nitro-4-amino-1-metoxi-benzenului (III), cu randament foarte mare. Precizarea exactă a randamentului nu a fost însă făcută, din cauză că produsul obținut este impurificat cu substanța inițială (XV), ceea ce provoacă o scădere a punctului de topire. Separarea este îngreunată de faptul că atât nitro-hidrochinon-dimetil-eterul (XV) cât și 3-nitro-p-anisidina (III) au solubilități foarte apropiate, mai ales în amestec, oricât de mică ar fi impurificarea. Incercările de purificare sunt încă în curs.

Calea indicată mai sus este redată prin schema următoare:



(XIII) (XIV) (XV) (III)

Această cale prezintă avantaje foarte mari și anume:

a) în loc de 6 etape ca în succesiunea de reacții anterioară (A) avem numai 3 etape,

b) randamentele sunt excepțional de bune.

Metoda prezintă însă următoarele desavantaje:

a) hidrochinona nu este încă un produs industrial la noi,

b) sulfatul de metil, de asemenea nu este încă accesibil,

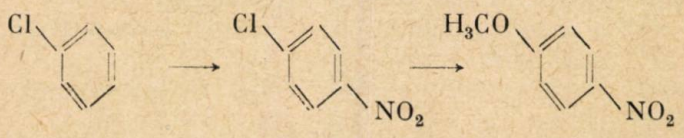
c) trecerea dela nitro-hidrochinon-dimetil-eter (XV) la 3-nitro-p-anisidină (III) necesită autoclav.

Insistăm însă asupra faptului că, dacă inconvenientele mai sus citate vor fi înlăturate, metoda se pretează la o preparare industrială.

C. Considerând critic avantajele și desavantajele celor două metode arătate anterior, ni s'a părut ca fiind eventual avantajoasă, o a treia metodă, în care punctul de plecare să fie clor-benzenul (XVI).

Intr'adevăr, prin nitrarea clor-benzenului (14) se reușește să se obțină p-nitro-clorbenzenul (XVII), cu un randament de 70%. Prin acțiunea metilatului de sodiu asupra p-nitro-clorbenzenului (15) se obține, cu randamente foarte bune (care urmează a fi precizate în funcție de mărirea cantităților ce intră în reacție) p-metoxi-nitrobenzenul (IX).

Ar avea deci loc următoarea succesiune de reacţii:



(XVI) (XVII) (IX)

Dela acest derivat (IX) s'ar urma mai departe calea indicată în schema A.

Avantajele acestei metode sunt următoarele:

a) clor-benzenul se prepară industrial la noi în ţară, fiind în acelaşi timp mult mai ieftin decât fenolul,

b) se evită întrebuinţarea sulfatului de metil,

c) randamentele în p-nitro-clorbenzen sunt mult superioare în comparaţie cu acelea ale p-nitro-fenolului.

Sintezele efectuate în lucrarea de faţă au fost făcute călăuzindu-ne numai în parte de indicaţiile din literatură. Marea lor majoritate reprezintă rezultatul încercărilor noastre personale, după cum se poate vedea din compararea părţii experimentale dată de noi şi încercările indicate în literatură.

In ceea ce priveşte sinteza 6-metoxi-8-nitro-chinoleinei (IV), aceasta se face cu randament de 95% după indicaţiile recente din literatură (16).

Din cele arătate, se poate vedea că problema nucleului de bază al plasmochinei este practic rezolvată.

In ceea ce priveşte catena laterală, aceasta va forma obiectul cercetărilor noastre ulterioare, în sensul că vom verifica indicaţiile din literatură şi vom căuta stabilirea puterii chimico-terapeutice în funcţie de variaţia structurală a acestei catene.

Partea experimentală

Fenolul (VII) întrebuinţat în sinteză a fost parte de provenienţă străină, parte de provenienţă indigenă (Nitramonia, Făgăraş).

p-nitro-fenolul (VIII)

S'a lucrat după L. Gattermann (4).

p-nitranisolul (IX)

Intr'un Erlenmeyer cu dop şlefuit, se disolvă la cald 14 g p-nitro-fenol (VIII) în 55 cm^3 NaOH 10% şi se adaugă în porţiuni mici 10 cm^3 sulfat de metil.

In tot timpul adăugirii (1 oră) se agită puternic.

Se lasă la temperatura ambiantă 12 ore. După aceea se supune antrenării cu vapori de apă pentru a separa substanţa de p-nitro-fenolul care nu a reacţionat, fiind antrenabil cu vapori numai p-nitranisolul.

Se obţin astfel 9,5 g p-nitranisol cu punct de topire 57°. Randamentul este de 66%.

p-anisidina (X)

12 g Na_2S cu $9H_2O$, la care se adaugă 1,6 g S pulverizat şi 7,3 g p-nitranisol (IX) se tratează 300 cm^3 alcool etilic şi se fierb cu refrigerent ascendent pe baia de apă timp de 6 ore.

Se filtrează, iar soluţia alcoolică este concentrată la rece în vid, când se depun 3,5 g de p-anisidină cu punct de topire 56°. Randamentul este de 58%.

p-acet-anisidida (XI)

3 g p-anisidină (X) şi 5 cm^3 acid acetic glacial se fierb cu refrigerent ascendent de aer timp de 6 ore. Se filtrează fierbinte, se adaugă 60 cm^3 apă distilată rece şi se lasă să stea o oră.

Substanţa depusă se filtrează şi se recristalizează din apă. Se obţin 4 g de p-acet-anisididă cu punct de topire 127°. R = 99%.

3-nitro-p-acet-anisidida (XII)

Se încălzesc până la fierbere 4 g p-acet-anisididă (XI) cu 20 cm³ NO_3H 11%. Prin răcire se depune o substanță galbenă, aciculară, care se filtrează și se spală cu apă rece. Produsul se recristalizează din apă. Punctul de topire este de 117°. Randamentul în produs pur este de 20%.

In cazul când cantitățile de mai sus se măresc de 5 ori randamentul crește până la 40%.

3-nitro-4-amino-anisolul (III)

1 g 3-nitro-4-acet-amino-anisol (XII) se încălzește cu refrigerent Ostrogovich cu 20 cm³ SO_4H_2 25% timp de o jumătate de oră.

După aceea se filtrează fierbinte, se diluează cu apă și se adaogă NaOH 30% până la reacție puternic alcalină. Se depune o substanță roșie. Se lasă să se răcească și se filtrează.

Se obțin 0,7 g 3-nitro-4-amino-anisol cu punct de topire 123°. Randamentul este de 87%.

Hidrochinona (XIII) a fost de proveniență străină (Montecatini, Milano). S'au verificat constantele ei fizice.

Hidrochinon-dimetil-eterul (XIV).

Intr'o sticlă cu dop șlefuit se introduc 11 g hidrochinonă și 12 g NaOH disolvat în 60 cm³ apă. Se adaugă 10 cm³ $SO_4(CH_3)_2$ în porțiuni mici. Se fixează bine dopul sticlei și se agită într'un agitator timp de o oră și jumătate. Se întrerupe agitarea și se adaugă din nou în porțiuni mici 10 cm³ $SO_4(CH_3)_2$. Se continuă apoi agitarea timp de încă o oră și jumătate.

Se pune apoi sticla astupată în etuvă și se încălzește timp de două ore la 95°.

După aceea se transvazează într'un balon cu fund rotund și se antrenează cu vapori de apă. Se obțin 10—12 g hidrochinon-dimetil-eter cu punct de topire 55—56°. Randamentul este de 90%.

Observație. Nu este menționată în literatură proprietatea hidrochinon-dimetil-eterului (XIV) de a fi antrenabil cu vapori de apă, ci se recomandă pentru purificare și izolare distilarea la presiune redusă. Această operație a fost deci evitată, mărindu-se în același timp eficacitatea purificării.

Nitro-hidrochinon-dimetil-eterul (XV)

10 g hidrochinon-dimetil-eter se disolvă în 40 cm³ acid acetic glacial. Agitând puternic, se adaugă picătură cu picătură 40 cm³ NO_3H d = 1,2. Precipită ace galbene de nitro-hidrochinon-dimetil-eter care recristalizează din acid acetic diluat. Punctul de topire este de 72°. Randamentul este de 100%.

3-nitro-4-amino-anisolul (III)

1 g nitro-hidrochinon-dimetil-eter (XV) și 10 cm³ NH_3 33% sunt puse să reacționeze în tub închis timp de 10—12 ore la 130—140°, când are loc înlocuirea grupării metoxi din poziția 4 cu grupa-ea amino.

Randamentul este foarte mare, însă produsul nu este perfect pur, provocând o scădere a punctului de topire. Nu l-am purificat încă, deoarece solubilitățile și comportările 3-nitro-4-amino-anisolului și nitro-hidrochinon-dimetil-eterului pus să reacționeze cu amoniac, sunt foarte asemănătoare.

Clor-benzenul (XVI) a fost procurat dela Târnăveni. Produsul brut a fost purificat prin distilări fracționate, obținându-se clor-benzen pur, cu un randament de 70%.

p-nitro-clor-benzen (XVII)

Se prepară un amestec nitrant din 90 cm³ SO_4H_2 d = 1,84 și 72 cm³ NO_3H d = 1,33. Amestecul nitrant rece se pune într'un balon cu fund plat și gât larg de 250 cm³, care se așează într'un cristalizator cu apă rece. In balon se introduce un agitator mecanic și o pâlnie picătoare în care se găsesc 45 cm³ clor-benzen (XVI).

Agitând bine se picură treptat și foarte încet, clor-benzenul.

Se lasă apoi în repaus aproximativ 12 ore. După aceea se încălzește pe baia de apă timp de 2—3 ore cu refrigerent ascendent de aer. Se lasă să se răcească și se diluează cu foarte multă apă. Precipită p-nitro-clor-benzenul care, prin filtrare, se separă de apă și de o-nitro-clor-benzen. Se recristalizează din alcool etilic. Punctul de topire 83°. Randament în produs rescristalizat 60%.

p-nitranisol (IX)

30 g p-nitro-clor-benzen (XVII) se disolvă în 80 cm³ alcool metilic la cald pe baia de apă și se introduce treptat metilat de sodiu (30 g Na metalic în 300 cm³ alcool metilic) în interval de 48 de ore.

Temperatura soluţiei se menţine tot timpul la 70°.

După aceea se distilă alcoolul metilic şi se antrenează cu vapori de apă p-nitranisolul. Randamentul este de 47%.

Observaţie. Prin dublarea cantităţilor ce intră în reacţie şi prin menţinerea temperaturii la 70°, tot timp de 48 de ore, are loc o reducere sub acţiunea metilatului de sodiu, obţinându-se cu totul alte substanţe (azoxiderivaţi) neantrenabile cu vapori de apă.

Am încercat atunci să reducem timpul de încălzire şi excesul de metilat. Astfel, în timp de 24 de ore de încălzire la 70° a 100 g p-nitro-clor-benzen în 150 cm^3 alcool metilic cu 40 g Na metalic în 400 cm^3 alcool metilic, am obţinut p-nitranisol cu un randament de 47%.

Laboratorul de Chimie Organică,
Universitatea « Victor Babeş »
Cluj.

К СИНТЕЗУ ПЛАЗМОХИНА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Синтез основного ядра плазмохина (*V*) был достигнут следующими тремя способами.

А. Исходя из фенола (VII) путем нитрирования, получают *p*—нитрофенол (VIII), который в дальнейшем в результате метилирования дает *p*—нитранизол (IX); из последнего путем восстановления получают *p*—анизидин (X); путем нитрирования из ацетилпроизводного анизидина (XI) получают 3-нитро-4-ацетиламиноанизол (XII), гидролиз которого приводит к 3-нитро-*p*-анизидин (III); из последнего, посредством синтеза по Скраупу получают 6-метокси-8-нитрохинолеин (IV).

Недостаток указанного способа заключается в том, что основные вещества дорого стоят, а выход промежуточных фаз часто бывает незначителен.

Б. Путем метилирования гидрохинона (XIII) получают соответствующий диметилэфир (XIV), нитрирование которого приводит к нитрогидрохинондиметилэфиру (XV); из последнего под воздействием аммиака получают 3-нитро-*p*-анизидин (III).

Преимущество этого способа заключается в том, что снижается число промежуточных фаз; недостаток его состоит в том, что гидрохинон (XIII) трудно достается в стране.

В. Путем нитрирования хлорбензола (XVI) получается *p*-нитрохлорбензол (XVII), приводящей под воздействием метиловокислого натрия к *p*-нитранизолу (IX); далее процесс протекает по пути, указанному в схеме А.

Повидимому, последний способ является наиболее подходящим для синтеза хинолеинового ядра, лежащего в основе плазмохина.

CONTRIBUTIONS À LA SYNTHÈSE DU PLASMOQUINE

(RÉSUMÉ)

Les Auteurs ont effectué la synthèse du noyau de base du plasmoquine (V) suivant les trois méthodes ci-dessous:

A. Partant du phénol (VII) on obtient, par la nitrification, le p. nitrophénol (VIII) qui, à la suite de la méthylation donne naissance au p. nitranisol (IX);

en réduisant celui-ci, on obtient la p. anisidine (X). En soumettant l'acétyl-dérivé de l'anisidine (XI) à une nitrification, on obtient le 3-nitro-4-acétyl-amino-anisol (XII); en hydrolysant celui-ci on arrive à la 3-nitro-p-anisidine (III); à son tour, celle-ci, à la suite de la synthèse Skraup, donne la 6-métoxy-8-nitro-quinoléine (IV).

L'inconvénient de cette voie consiste en ce que les substances de base sont coûteuses et les rendements des phases intermédiaires sont souvent insignifiants.

B. En méthylant l'hydroquinone (XIII) on obtient le diméthyléther respectif (XIV) qui, à la suite d'une nitrification, donne naissance au nitro-hydroquinone diméthyléther (XV) dont on obtient, sous l'action de l'ammoniaque, la 3-nitro-p-anisidine (III).

Cette voie présente l'avantage de réduire le nombre des phases intermédiaires; son inconvénient consiste en ce que l'hydroquinone (XIII) est difficile à trouver.

C. En nitrifiant le chlorobenzène (XVI), on obtient le nitrochlorobenzène (XVII); sous l'action du méthylate de sodium, celui-ci donne le p. nitranisol (IX); plus loin, on suit la voie indiquée dans le schéma A.

Cette dernière méthode semble être la plus indiquée pour effectuer la synthèse du noyau quinoléinique qui est à la base du plasmoquine.

BIBLIOGRAFIE

1. I. L. Knunjanz, K. S. Topskijev i G. V. Celinţev, Izv. Ak. Nauk SSSR 1934, Nr. 7; Chem. Zbl., 1935, t. I, p. 1896.
2. *** I. G. Farbenindustrie, E. P., 1928, Nr. 295656; Chem. Zbl., 1930, t. I, p. 1499.
3. E. Strohbach, Ber. des Dtsch. Chem. Ges., 1901, t. 34, p. 4162.
4. L. Gattermann, *Die Praxis des organischen Chemikers*. Berlin, 1937, p. 246.
5. F. Ullmann, Ann. der Chemie, 1903, t. 327, p. 115.
6. J. J. Blanksma, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1908, t. 28, p. 105; Chem. Zbl., 1909, t. I, p. 1647.
7. E. Bures și J. Hutter, Časopis Československeho Lekarnictva, 1931, t. 11, p. 29-33, p. 57—62; Chem. Zbl., 1931, t. II, p. 225.
8. F. Reverdin, Ber. der Dtsch. Chem. Ges., 1897, t. 29, p. 2595.
9. Kano Hata, Kiyoharn Tatematsu a. Bennosuke Kubota, Bull. chem. Soc. Japan, 1935, t. 10, p. 425-432; Chem. Zbl., 1936, t. I, p. 546.
10. V. A. Ismailski i A. M. Simonov, Jurnal obșcei himii, 1940, t. 10, p. 1580—1587; Chem. Zbl., 1941, t. II, p. 37.
11. H. Vermeulen, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1905, t. 25, p. 12—31.
12. S. V. Bogdanov i V. A. Ivanova, Anilinokrasocinaia Promîșlenost, 1933, t. 4, p. 7—13; Chem. Zbl., 1934, t. II, p. 1617.
13. F. Scheidel, D.R.P., 1885, Nr. 36014, t. I, p. 221.
14. H. C. Bashioum a. P. O. Powers, Ind. and Eng. in Chem., 1922, t. 15, p. 407—408; Chem. Zbl., 1923, t. III, p. 614.
15. A. V. Blom, Helv. chim. Acta, 1921, t. 4, p. 1029—1035; Chem. Zbl., 1922, t. I, p. 1182.
16. I. T. Strukov, Russ. P., 1936, Nr. 50629; Chem. Zbl., 1938, t. II, p. 1130.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul I, 1953

CONTRIBUŢII LA VALORIFICAREA FLOREI INDIGENE

VI. PREPARATE DE *POLYGONUM HYDROPIPER* INDIGEN CA ÎNLOCUITOARE DE *HYDRASTIS CANADENSIS*

DE

C. N. IONESCU
MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.

E. REPCIUC, M. CONSTANTINESCU şi M. SIMIONOVICI

Primele cercetări ale plantei *Polygonum hydropiper* (Troscoţel, Hericică) în vederea folosirii ei în terapeutică, au început la noi în ţară din iniţiativa Acad. Traian Săvulescu, Preşedintele Academiei R.P.R. Lucrarea a fost încredinţată în anul 1924 lui Al. Iteanu, constituind teza de doctorat a acestuia. Al. Iteanu a făcut studiul morfologic şi botanic al plantei, a arătat care este structura anatomică a tulpinii şi frunzei, caracterele farmacognostice ale pulverii şi a preparat un extract fluid, care după ce a fost analizat chimic, urma să fie experimentat clinic (1).

Urmând exemplul şcoalei sovietice şi linia trasată de Academia R.P.R., la noi în ţară au început studii tot mai numeroase în vederea înlocuirii plantelor medicinale exotice cu plante din flora noastră.

In momentul de faţă, se simte lipsa unor preparate antihemoragice şi stiptice de calitate şi conservare bună *(Hydrastis canadensis* şi *Secale cornutum)*. In scopul preparării unui medicament stiptic cu materii prime din ţară, am reluat studiul plantei *Polygonum hydropiper*, propunându-ne să realizăm un preparat pentru administrare *per os*, altul pentru administrare parenterală, să studiem acţiunea farmacodinamică a principiilor active, prea puţin cunoscute în literatură şi să experimentăm aceste preparate în medicina umană.

Polygonum hydropiper este citat de Dioscoride în primul secol al erei noastre. Descrierea şi întrebuinţarea lui în tratamentul rănilor purulente, al fistulelor, contra vărsatului negru, pentru distrugerea viermilor intestinali şi contra paraziţilor, a apărut în «Hortus sanitas» (1), Hieronymus Bock (1552) şi în celelalte ierbare ale Evului Mediu îndepărtat.

Paracelsus care o caracterizează drept «Mercurius terrestris» crede posibilă aplicarea ei în tratamentul luesului.

Von Dragendorff o recomandă în icter, piatră la rinichi, sângerări ale băşicii, gută, reumatism, hemoroizi, precum şi răni greu vindecabile. După

părerea sa, ar fi nevoie să se administreze cu precauţie, căci seva iute a plantei ar provoca inflamaţii ale canalului intestinal şi hematuree.

După J. S. Flexor (2) planta proaspătă şi pisată se întrebuinţează la cataplasme pentru înlocuirea muştarului, pentru înroşirea pielei şi la comprese pentru calmarea durerilor, la umflături şi eczeme. Planta fiartă mult se întrebuinţează contra hemoroizilor şi contra scabiei, ca gargară la boalele laringelui şi contra durerilor de dinţi. Seva pură sau subţiată cu apă trece drept unul din cele mai bune leacuri pentru extragerea puroiului din tumori, pentru expulzarea sfacelelor (atrofiate), iar amestecat cu o fiertură de nuci, pentru cicatrizarea rănilor.

In anul 1912, cercurile ştiinţifice din Rusia încep să se intereseze de această plantă; astfel Piotrovski (3) a observat acţiunea hemostatică a acestei plante, pe care a studiat-o la Academia de Ştiinţe Medicale Militare « Prof. Kravkov » (4). Cercetările au stabilit că *Polygonum hydropiper* are o acţiune hemostatică foarte bună şi poate să înlocuiască planta americană de import *Hydrastis canadensis*. Bazându-se pe aceste considerente, a fost introdusă în Farmacopeea de Stat.

Kaminskaia L. A. (1914) consideră extractul fluid de hidropiper drept un hemostatic activ. Cazurile tratate se referă la fibrom uterin, la endometrite cronice şi menstruaţii dureroase.

Pentru acelaşi scop, Tchernobulski prescrie extractul fluid de hydropiper recomandat de Piotrovski în menoragii, cu rezultate satisfăcătoare. Efectul hemostatic îşi arată meritele, după dânsul, şi în cazuri de avort.

I. Muszynski, examinând folosirea acestui leac popular îl recomandă în mod călduros ca hemostatic în locul hydrastisului.

Kerschensteiner îl propune la tratamentul menstruaţiei dureroase (5).

In homeopatie se foloseşte sucul de plantă proaspătă, în colici disenterice, şi la hemoroizi.

Stürmer (6) şi Saturski (7) l-au întrebuinţat ca hemostatic în practica ginecologică.

In Norvegia se întrebuinţează în medicina populară.

In Polonia este înscrisă în Farmacopeea oficială.

R. Vasicki arată că după cercetările medicilor ruşi, extractul din drogă, mai bine din planta proaspătă, are o acţiune stiptică puternică împotriva emoragiilor uterine de tot felul. Are o acţiune imediată în menstruaţii frecvente şi la sângerări de fibrinioane (8).

Polygonum hydropiper este înscris în ediţia a VIII-a a Farmacopeei de Stat din U.R.S.S. (1948) (9).

Polygonum hydropiper (Troscoţelul) creşte în regiunea lacurilor, bălţilor, prin şanţuri, pe marginea drumurilor. Este foarte comună din câmpie până în marginea subalpină. Se culege partea aeriană a plantei în timpul înfloririi, în August-Septembrie. Când sunt prea dese, se cosesc. Se usucă repede împrăştiate sau în snopi mici. Când uscarea se face încet, se înnegresc uşor.

Înălţimea plantei poate să ajungă până la 70 cm. Tulpina aeriană verde se înroşeşte de obicei toamna. Tulpinile cilindrice uniforme au muchii longitudinale, noduroase. Frunzele alternante, ascuţite, cu marginile întregi, nude la bază, sunt prevăzute cu un jghiab membranos, de coloare închisă, cu peri scurţi pe margine. Florile sunt modeste, verde-roz, periantul este prevăzut cu spaţii pentru rezerve, care se observă la lupă. Sunt fără miros. Adeseori

colectorii culeg din greșeală alte specii ale genului *Polygonum*, deși gust iute în stare proaspătă nu are decât *Polygonum hydropiper*. Este greu de observat prezența altor specii în materie brută, deoarece gustul iute se pierde prin uscare. Pentru recunoaștere se folosesc la început de aspectul exterior, mai ales, de caracterul inflorescenței. In lipsa inflorescenței sau ruperea ei se cercetează frunzele la lupă sau microscop. Poate fi substituită cu *Polygonum minus*, *Polygonum foliosum*, *Polygonum persicaria*, *Polygonum scabrum*, *Polygonum amphibium*. Caracteristicele lui *Polygonum hydropiper* se pot observa la lupă sau microscop pentru a se evita orice greșeală. După unii autori, compoziția chimică a acestei plante ar fi: acid poligonic, tanic, formic, acetic, valerianic, galic, malic, melisic, glucoză, oleuri eterice.

După N. Kravkov, nici taninul, nici acidul galic conținut în extract nu provoacă o strâmtorare a vaselor, ci după părerea sa aceasta depinde de puterea de a influența coagularea sângelui și viscozitatea acestuia. In această plantă se mai găsește un alcaloid fără acțiune farmacodinamică.

După Stenberg (1929), proprietatea de a opri emoragia se datorește unui principiu cu caracter de glucozid. Se mai găsește o substanță amară, a cărei compoziție chimică este necunoscută, și care este insolubilă în apă. Această plantă este descrisă amănunțit și în cursurile de farmacologie ale lui Gamermann (10) și Nikolaev (11) (1948—1949).

Extractul l-am preparat după tehnica descrisă în ediția a VIII-a a Farmacopeei de Stat din U.R.S.S. Ne-am servit de planta indigenă recoltată în anul 1950.

Preparare. Iarba de *Polygonum* 100 p. se umectează cu o cantitate suficientă de alcool de 70° și mai departe se prepară 100 p. extractul fluid după metoda percolării descrisă în capitolul « Extracta » al Farmacopeei române, ed. a VI-a.

Proprietăți. Extract limpede de coloare verde-brun, miros aromatic și gust amar. Cu cantitate egală de apă, extractul se turbură.

Identitate. 10 cm^3 extract se amestecă cu 10 cm^3 apă, se supune distilării, se adaugă 2 g NaCl și se agită cu 25 cm^3 eter. Eterul se distilă, la reziduu se adaugă 1 cm^3 soluție 1% vanilină în acid clorhidric. Soluția se colorează în roz-roșu.

Reziduu 1,1 — 2,3 %.

Densitate 0,930 — 0,970

Alcool 64—69 %.

Se păstrează în sticle de coloare brun închis, ferite de lumină.

Soluția pentru experimentări biologice s'a preparat după următoarea tehnică:

Extractul fluid de mai sus se evaporă pe baie de apă până la îndepărtarea alcoolului; reziduul apos, la care se adaugă o cantitate dublă de apă, se filtrează prin filtru dublu. Se obține un lichid galben-brun cu gust amar și astringent.

Cercetări farmacodinamice. Din datele din literatură care au fost expuse în prima parte a lucrării, rezultă că asupra extractului de *Polygonum hydropiper* nu au fost făcute determinări biologice. Concluziile privitoare la Farmacodinamie se sprijină numai pe efectele observate în clinică. Interpretarea acestor efecte este însă dificilă și a dus la o serie de afirmații, pe care nu le putem confirma. Așa de exemplu, efectul stiptic al extractului de *Polygonum hydropiper* a fost pus pe seama unei acțiuni coagulante, pe care el nu o posedă în realitate, nici *in vivo*, nici *in vitro*. Tot astfel se explică faptul că în literatură se vorbește arareori și numai în treacăt de o acțiune uterotonă a extractului de *Polygonum*

hydropiper, dar tocmai această activitate este cea mai de seamă a lui şi ea explică acţiunea stiptică.

Acţiunea farmacodinamică. Intr'adevăr, experienţele noastre efectuate pe uter de cobăiţă virgină, au dovedit că extractul de *Polygonum hydropiper* contractă cornul uterin, şi că această contracţie nu poate fi împiedecată prin adăugire de substanţe antihistaminice. Testul biologic arată că nu toate exemplarele de *Polygonum hydropiper* sunt la fel de active, există unele din ele care, datorită condiţiilor solului sau condiţiilor de conservare, nu au decât cantităţi minimale de substanţă activă. De aceea este important că de la primii timpi ai preparării unui extract, să se cerceteze eficacitatea plantei care va fi folosită.

Posibilităţile de a doza cantitativ conţinutul în principii active sunt limitate, datorită caracteristicilor oricăror cercetări biologice de acest gen; cifrele pe care le indicăm, trebue considerate doar ca prime aproximaţii.

Potrivit acestor experienţe, efectul a 0,5 cm^3 soluţie corespunde la 0,5 γ hormon hipofizar posterior.

Extractul de *Polygonum hydropiper* acţionează asupra muşchiului uterin în toate fazele ciclului genital în care acest muşchi este sensibil la celelalte uterotone.

Injecţia intravenoasă în cantitate mare (10—20 cm^3 la câine de 12 kg) provoacă hiadipnee şi adâncirea respiraţiei, amândouă trecătoare.

Inregistrarea sângerândă a tensiunii arteriale ne-a arătat că extractul de *Polygonum hydropiper* activ pe uterul de cobăiţă coboară brusc şi apreciabil tensiunea arterială, care revine curând la valorile iniţiale după o creştere trecătoare peste normal. De aici concluzia că, administrat în cantitate mare, extractul ar putea provoca accidente hipotensive.

Toxicitatea cercetată pe şoarece ne-a arătat că există deosebiri după calea de administrare. Doza de 32 g plantă uscată la 1000 g animal omoară în aproximativ 12 minute dacă este administrat intraperitoneal. O doză de trei ori mai mică, adică de 10 g la 1000 g animal, administrat tot intraperitoneal, este bine suportată (animalele fiind controlate 30 de zile). Administrată subcutanat este mai bine suportată. Doze de 0,5 cm^3 (fiole) la 1000 g animal nu au dat loc decât la fenomenele generale descrise mai înainte, care au fost trecătoare.

Examenul histopatologic al animalelor sucombate ne arată următoarele:

La ficat se găsesc leziuni la locul de contact al lichidului injectat intraperitoneal, cu faţa inferioară a ficatului. Primul rând de celule prezintă leziuni de necroză. Următoarele câteva rânduri prezintă leziuni clare de intumescenţă. In interiorul masei hepatice nu există o leziune.

Rinichiul prezintă leziuni tubulare în plăgi sectoriale. Leziunile tubulare constau în distrugerea porţiunii apicale a celulelor din tubii contorţi proximali, cu pierderea bordurii în perie şi cu nuclei în majoritate picnotici sau cel puţin hipercromatici. In concluzie, în administrarea parenterală nu se poate trece peste 10 g plantă uscată la 1000 g animal.

Stabilitatea preparatelor în timp. Preparatele găsite active la o primă testare biologică au fost cercetate în ceea ce priveşte eficacitatea lor, la intervale de timp regulate.

După 8 săptămâni de înfiolare, substanţa prezintă aceeaşi activitate ca la primele determinări. Deci condiţionarea care a fost arătată în prima parte a lucrării, asigură o bună stabilitate a preparatului.

Incercări clinice. Extractul fluid de *Polygonum* a fost experimentat clinic pe 88 cazuri de lehuze, a căror evoluţie uterină era lentă sau însoţită de pierderi

de sânge. S'au administrat 30 de picături de 3 ori pe zi, similare extractului fluid de secară cornută, cu rezultatele următoare:

In 55 de cazuri rezultate foarte bune
In 23 de cazuri rezultate bune
In 9 cazuri rezultate relative
In 1 caz rezultat negativ.

Se constată o perfectă suportare a medicamentului, se remarcă de asemenea că extractul de *Polygonum hydropiper* are un gust mult mai plăcut decât extractul fluid de secară cornută. De asemenea, s'a experimentat extractul de *Polygonum hydropiper* concomitent cu un tratament antiinflamator și în 20 de cazuri de ginecologie, și anume în metroragii de origine inflamatorie, obținându-se rezultate bune.

In concluzie extractul de *Polygonum hydropiper* se poate întrebuința în locul extractului fluid de secară cornută, *având un echivalent terapeutic sensibil egal.*

Soluția injectabilă a extractului de Polygonum hydropiper

Tehnica preparării este următoarea:

Extractul fluid de *Polygonum hydropiper* evaporat pe baie de apă, până la jumătate, lăsat să se sedimenteze și să se răcească, se filtrează prin filtru dublu. I se adaugă alcool de 96° în proporție de 15%. Soluția se înfiolează. Fiolele s'au sterilizat prin tindalizare la 70°. S'au făcut cu ele determinări biologice, obținându-se următoarele rezultate:

Soluția prezintă o acțiune netă ocitocică, iar acțiunea specifică uterotonă s'a menținut neschimbată timp de 8 săptămâni. S'a cercetat de asemenea și toxicitatea fiolelor, obținându-se rezultate bune. Preparatul a fost trimis Sfatului Medical Științific al Ministerului Sănătății, pentru homologare.

Determinarea calității plantei se face în prealabil prin experimentarea biologică asupra unei decocții de 10% din planta de cercetat.

Controlul biologic al materiei prime, ca și al preparatului finit este obligatoriu, pentru a se obține produse cu acțiune sigură și standardizată.

Institutul de Cercetări Farmaceutice,
București.

К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ МЕСТНОЙ ФЛОРЫ

VI. ПРЕПАРАТЫ ИЗ МЕСТНОГО *POLYGONUM HYDROPIPER* КАК ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕПАРАТОВ *HYDRASTIS CANADENSIS*

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Был приготовлен жидкий экстракт и раствор для инъекции из активных начал растения *Polygonum hydropiper*, весьма распространенного в стране. Препараты были исследованы с фармакодинамической и клинической точки зрения, и было установлено четкое вяжущее и противогеморрагическое действие этих препаратов, которые с успехом могут заменить препараты из привозного *Hydrastis canadensis* и спорынь, получение которых становится все более затруднительным.

Препараты хорошо переносятся и сохраняются.

CONTRIBUTIONS À LA MISE EN VALEUR DE LA FLORE INDIGÈNE

VI. PRODUITS DE *POLYGONUM HYDROPIPER* INDIGÈNE COMME SUCCÉDANÉ DES PRODUITS DE *L'HYDRASTIS CANADENSIS*

(RÉSUMÉ)

Les Auteurs ont préparé un extrait fluide et une solution injectable des principes actifs de la plante *Polygonum hydropiper*, très répandue dans le pays. Les produits ont été étudiés aux points de vue clinique et pharmacodynamique, ce qui a permis d'établir avec précision leur action styptique et anti-hémorragique. Ces produits peuvent remplacer avec succès ceux de *l'Hydrastis canadensis* importé ainsi que ceux du *Secale cornutum* qui deviennent de plus en plus difficiles à trouver.

Les produits sont parfaitement tolérés et se conservent bien.

BIBLIOGRAFIE

1. Al. Iteanu, *Cercetări asupra extractului fluid de Polygonum hydropiper.* Teză de doctorat în farmacie, Bucureşti, 1924.
2. J. S. Flexor, Heil und Gewürzpflanzen, 1925, p. 18; 1926, p. 26.
3. S. E. Zemlinski, *Plante medicinale din U.R.S.S.* Moscova, 1949, p. 75.
4. S. S. Stankov, *Plante spontane folositoare din U.R.S.S.* Moscova, 1951, p. 121.
5. K. Kerschensteiner, Heil und Gewürzpflanzen, 1928, t. II, p. 110.
6. *** Therapie der Gegenwart, 1930, Nr. 8, p. 383.
7. S. Saturski, Zbl. f. Gynökol., Wien u. Leipzig, 1930, Nr. 38, p. 2413.
8. R. Vasicki, *Lehrbuch des Physiopharmaknosie.* Wien, 1932.
9. *** *Farmacopeea U.R.S.S.*, ediţia a VIII-a, Moscova, 1946.
10. A. F. Gamermann, *Curs de farmacologie.* Moscova, 1949.
11. M. P. Nikolaev, *Curs de farmacologie.* Leningrad, 1948.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul I, 1953

ASUPRA CONŢINUTULUI DE VANADIU ÎN CĂRBUNI

DE

M. SAVUL

Studii asupra conţinutului de vanadiu în cărbuni s'au mai făcut şi în alte ţări. Printre astfel de studii amintim pe acel al cercetătorului sovietic A. L. Worobjeff (1) asupra conţinutului de vanadiu şi nichel în cărbunii din Silurianul superior din munţii Altai şi Turkestan. In acest studiu s'a determinat conţinutul de vanadiu în diferiţi cărbuni şi şisturi asociate lor. Din rezultatele analitice s'a constatat că în cărbunii paleozoici din Asia de Mijloc, în special în acei din Silurianul superior, se găseşte un conţinut mai ridicat de vanadiu decât în cei mesozoici.

In ceea ce priveşte cauza creşterii conţinutului de vanadiu în astfel de roce, autorul aminteşte că Acad. A. E. Fersmann şi D. I. Şcerbacov au stabilit că ea este de natură biochimică.

Noi am executat mai multe serii de analize (2) asupra probelor de cărbuni provenite din diferite zăcăminte din R.P.R.

In cazul antracitului, am constatat că proporţia de vanadiu în cenuşă este independentă de conţinutul de substanţă combustibilă şi că este legată de suportul mineral.

In cazul huilelor din R.P.R. s'a constatat o altă situaţie.

Pentru unul din zăcămintele de huilă studiate (diagrama din fig. 1, *a*), unde flora din care s'au format cărbunii a variat cu timpul şi depozitarea stratelor s'a făcut cu vitese deosebite, se constată că există o variaţie a conţinutului de vanadiu în legătură cu acel de cenuşă.

Insemnând conţinutul mediu de vanadiu din scoarţa pământului cu simbolul $L_v = 1$, se constată că la acest zăcământ de huilă, pentru proporţii de cenuşă mai mari decât 10%, apar concentraţii apropiate de $L_v = 1$, pe când la concentraţii mai mici de cenuşă, conţinutul de vanadiu L_v creşte brusc (diagrama din fig. 1, *a*).

In cazul unui alt zăcământ de cărbuni bruni (diagrama din fig. 1, *b*.), se constată de asemenea o astfel de creştere bruscă a conţinutului de vanadiu, însă nu pentru cărbunii cei mai săraci în cenuşă, ci numai pentru acei cu un interval anumit al proporţiei de cenuşă (diagrama din fig. 1, *b*).

Care ar putea fi cauza acestor concentrări maxime de vanadiu?

Cărbunii cu puţină cenuşă au substanţa minerală provenită în mod predominant chiar din constituţia chimică a plantelor; în schimb, cărbunii cu mai

multă cenuşă au materia minerală în parte provenită din plante, dar în mod predominant din sedimentele aduse de pe uscat. Din acest motiv, conţinutul de vanadiu al unui astfel de cărbune ar trebui să fie intermediar între acel al unui cărbune provenit din rămăşiţele organice fără adaus de material mineral străin şi acel al rocei cu care este asociat, în special roca de diferenţiere mecanică (argilă, nisip).

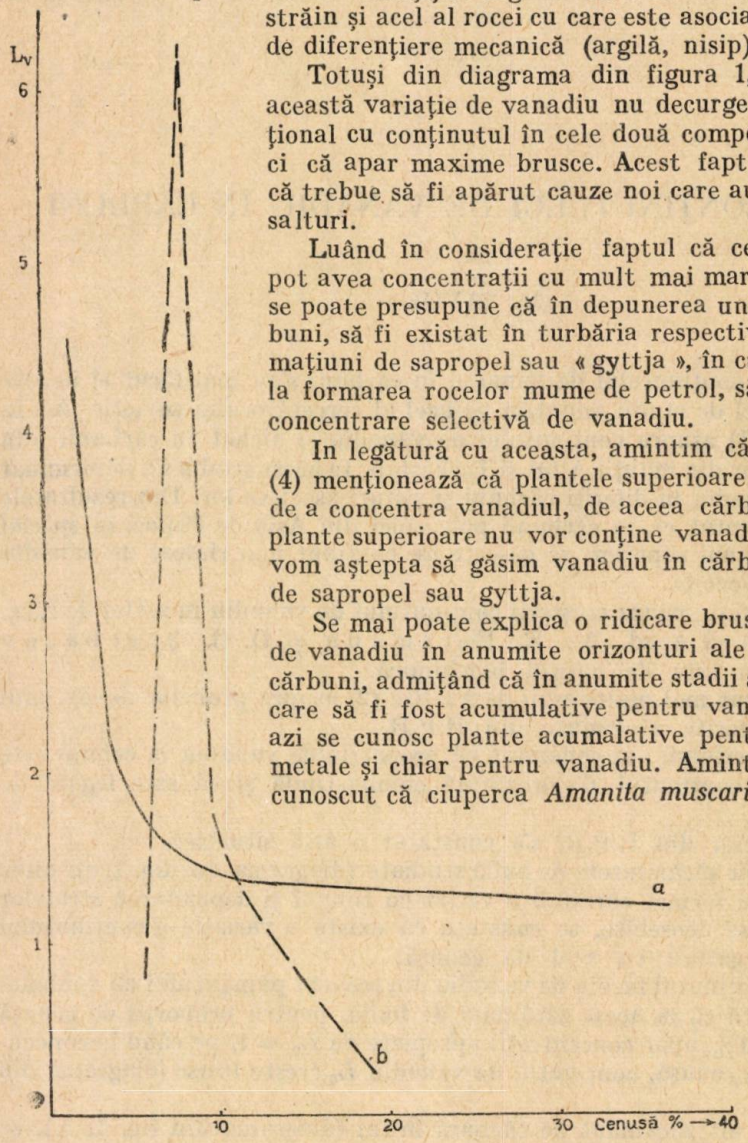


Fig. 1

Totuşi din diagrama din figura 1, se constată că această variaţie de vanadiu nu decurge în mod proporţional cu conţinutul în cele două componente amintite, ci că apar maxime brusce. Acest fapt duce la ipoteza că trebue să fi apărut cauze noi care au provocat aceste salturi.

Luând în consideraţie faptul că cenuşile de petrol pot avea concentraţii cu mult mai mari de vanadiu (3), se poate presupune că în depunerea unor strate de cărbuni, să fi existat în turbăria respectivă stadii cu formaţiuni de sapropel sau « gyttja », în care condiţii, ca şi la formarea rocelor mume de petrol, să se fi produs o concentrare selectivă de vanadiu.

In legătură cu aceasta, amintim că F. Leutwein (4) menţionează că plantele superioare nu au facultatea de a concentra vanadiul, de aceea cărbunii produşi din plante superioare nu vor conţine vanadiu, din contra ne vom aştepta să găsim vanadiu în cărbunii cu conţinut de sapropel sau gyttja.

Se mai poate explica o ridicare bruscă în conţinutul de vanadiu în anumite orizonturi ale zăcămintelor de cărbuni, admiţând că în anumite stadii au existat plante care să fi fost acumulative pentru vanadiu, la fel cum azi se cunosc plante acumalative pentru zinc sau alte metale şi chiar pentru vanadiu. Amintim astfel faptul cunoscut că ciuperca *Amanita muscaria* poate conţine o proporţie excepţională de vanadiu în raport cu celelalte specii de *amanite* sau de alte plante. D. Bertrand (5) admite în această privinţă, că în perioadele vechi geologice, au existat plante care puteau să acumuleze o cantitate de cca 20 de ori mai mare de vanadiu decât în mod normal.

Rezultă deci că această creştere bruscă a concentraţiei de vanadiu este datorită unor procese biochimice, în urma creării unor noi condiţii locale:

puține sedimentări de diferențiere mecanică, apariția unor noi specii de plante acumulative, sau noi condiții de viață subacvatică.

Din analizele de vanadiu făcute asupra cărbunilor de diferite calități și vârste, rezultă următoarea frecvență de concentrație L_v

TABLOUL Nr. 1

frecvența	48,9 %	pentru L'_v	= 0,0 — 0,1
»	20,9	» »	= 0,1 — 0,2
»	9,3	» »	= 0,2 — 0,3
»	7,0	» »	= 0,3 — 0,4
»	4,6	» »	= 0,4 — 0,5
»	7,0	» »	= 0,5 — 0,6
»	2,3	» »	= 0,7 — 0,8
	100,0		

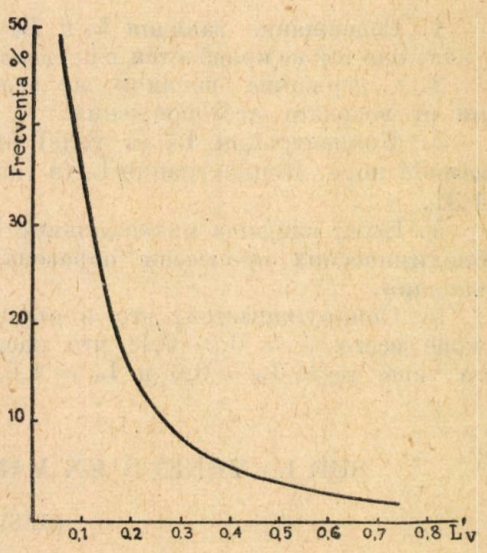


Fig. 2

Se constată că aproape jumătate din numărul cazurilor au o concentrație neînsemnată de vanadiu, cu $L'_v = 0,0 - 0,1$, iar concentrații care să se apropie de valoarea medie a scoarței pământului, $L_v = 1$ nu pot apărea decât excepțional.

In ceea ce privește conținutul de vanadiu în cenușă, se constată că cea mai mare frecvență apare pentru valori cuprinse între $L_v = 0,5$ și $L_v = 1,7$, iar pentru valori mai mari, frecvențele sunt din ce în ce mai mici.

CONCLUZII

1. Conținutul de vanadiu, în cărbuni și în cenușa lor, variază nu numai dela un zăcământ la altul, dar chiar în cuprinsul aceluiași zăcământ, întâlnindu-se variații dela strat la strat.

2. Conținutul de vanadiu nu este legat nici de gradul de incarbonizare și nici de vechimea zăcământului.

3. Conținutul de vanadiu în cărbuni este mai mic decât $L'_v = 1$.

Conținutul mediu de vanadiu în cenușile de cărbuni este ceva mai mare decât valoarea medie în scoarța pământului.

4. La un același zăcământ, pot exista concentrații accentuate de vanadiu, numai între anumite limite ale proporției de cenușă. Această concentrație selectivă de vanadiu s'a produs prin procese de natură biochimică.

5. Maximele de frecvență apar pentru $L'_v = 0,0 - 0,1$ și $L_v = 0,6 - 1,6$.

Laboratorul de Geologie al Universității din Iași.

О СОДЕРЖАНИИ ВАНАДИЯ В УГЛЕ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

1. Содержание ванадия L_v и L'_v неодинаково в различных залежах угля; оно также колеблется в пределах одного и того же месторождения [1].

2. Содержание ванадия не зависит ни от степени обугленности, ни от возраста месторождения.

3. Концентрация L'_v (в угле) ниже, чем средняя концентрация в земной коре. Концентрация L_v (в золе) колеблется, причем средняя $L_v = 1{,}31$.

4. Были найдены максимальные L_v, указывающие, что в результате биохимических процессов образовались избирательные концентрации ванадия.

5. Обнаруживается, что в отложении содержание ванадия в угле чаще всего $L'_v = 0{,}0—0{,}1$; что касается содержания ванадия в золе, то чаще всего $L_v = 0{,}6$ и $L_v = 1{,}6$.

SUR LA TENEUR EN VANADIUM DES CHARBONS

(RÉSUMÉ)

1. La teneur en vanadium L_v et L'_v varie d'un gisement de charbons à l'autre, ainsi que dans le même gisement [2]).

2. La teneur en vanadium est indépendante du degré d'incarbonisation du charbon, ainsi que de l'âge du gisement.

3. La concentration L'_v (dans les charbons) est moindre que la moyenne dans l'écorce terrestre. La concentration L_v (dans les cendres) varie, la moyenne étant $L_v = 1{,}31$.

4. On a trouvé des maxima L_v, qui dénotent qu'il y a eu concentration sélective en vanadium, par suite d'un processus biochimique.

5. On constate que la plus grande fréquence pour la teneur en vanadium des charbons est pour $L'_v = 0{,}0—0{,}1$ et pour celle des cendres $L_v = 0{,}6$ et $L_v = 1{,}6$.

BIBLIOGRAFIE

1. A. L. Worobjeff, C. r. (Dokladî) de l'Acad. des Sciences de l' U.R.S.S., 1940, Nr. 3, p. 250—251.
2. A. P. Vinogradov, Dokladî Academii Nauk SSSR, 1931, Nr. 10, p. 249—252.
3. M. Savul, Bul. Ştiinţ. Acad. R. P. R., Secţiunea de Ştiinţe Tehnice şi Chimice, t. III, Nr. 1, Ianuarie-Februarie-Martie, 1951, p. 133.
4. F. Leutwein, *Geochemie und Vorkommen des Vanadium XVIII.* Bericht der freiberger Geol. Gesellschaft, Berlin, 1941.
5. D. Bertrand, Bull. Am. Museum Nat. Hist., 1950, t. 94, p. 403—456.

[1]) L_v обозначает содержание ванадия в золе по отношению к средней величине его содержания в земной коре, равняющейся 0,016% V, то есть $L_v = 1$. Для обозначения содержания ванадия в угле пользуются условным знаком L'_v.

[2]) On désigne par le symbole L_v la teneur en vanadium des cendres, par rapport à la teneur moyenne de l'écorce terrestre, qui est de 0,016% V, c'est-à-dire $L_v = 1$.

Pour la teneur en vanadium des charbons, on emploie le symbole L'_v.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul I, 1953

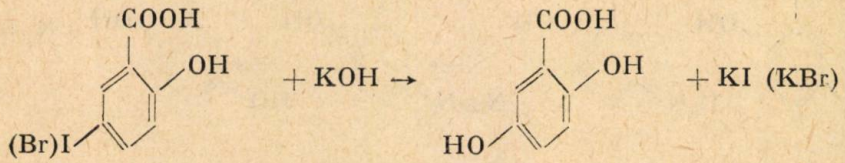
ACIDUL 2,5-DIHIDROXIBENZOIC
(ACIDUL GENTISIC)

DE

I. SELMICIU, V. NICULESCU şi T. GOSTEA

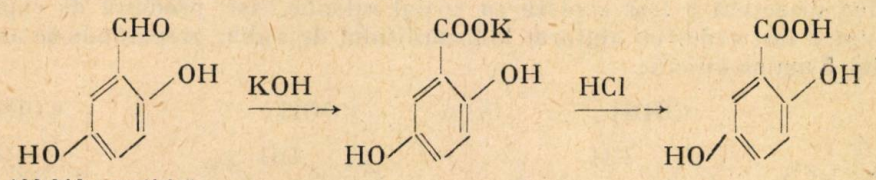
Acidul gentisic s'a dovedit, în ultimul timp, a fi un foarte bun medicament pentru tratamentul reumatismului şi al artritismului. El are marele avantaj de a fi mult mai puţin toxic decât derivaţii acidului salicilic. Dozele zilnice de acid gentisic pot să ajungă până la 10 g.

S'au studiat mai multe metode de preparare a acidului gentisic. Una dintre aceste metode este fuziunea alcalină a acidului 5-iod-salicilic sau 5-brom-salicilic (1).



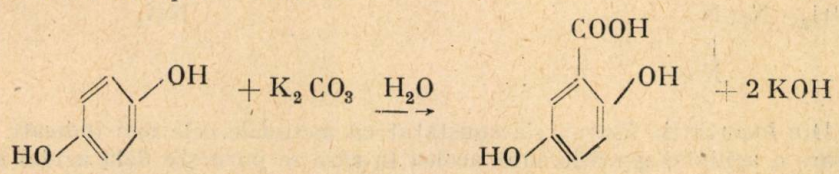
Acid 5-iod-salicilic — Hidroxid de potasiu — Acid gentisic — Iodura de potasiu

In mod asemănător se poate prepara acidul gentisic, prin fuziunea alcalină a aldehidei gentisice.



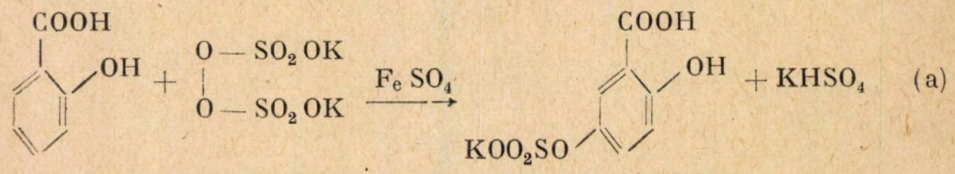
Aldehida gentisică

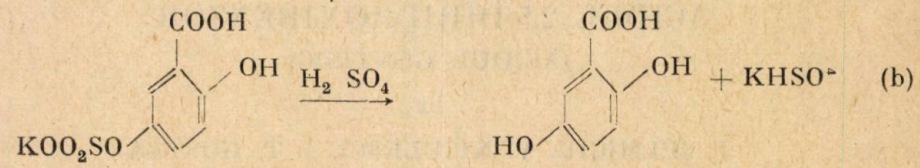
S'a obţinut acidul gentisic şi prin încălzirea hidrochinonei cu carbonat de potasiu, în mediu apos la 130°C.



Hidrochinonă — Carbonat de potasiu — Acid gentisic — Hidroxid de potasiu

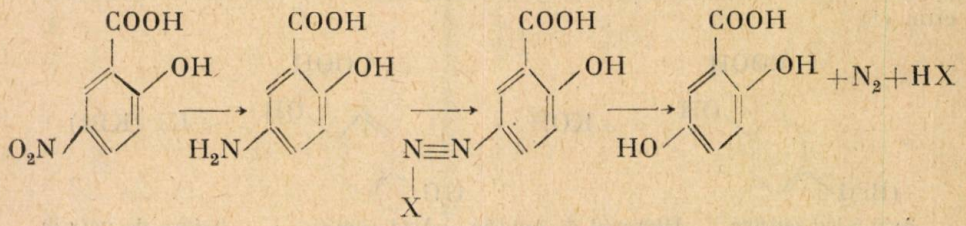
O altă posibilitate de preparare a acidului gentisic este tratarea acidului salicilic cu persulfat de potasiu, în mediu alcalin, în prezenţa unuï catalizator (2).



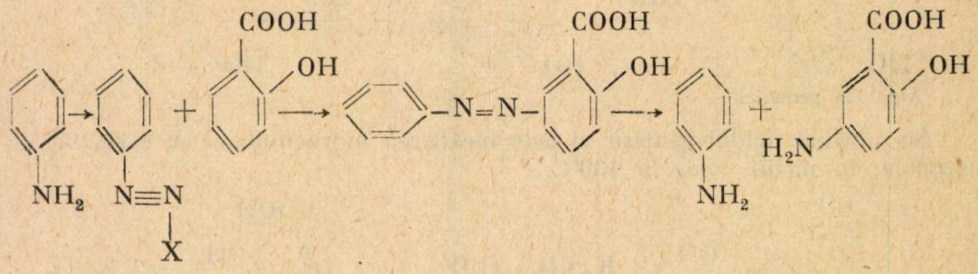


Inafară de aceste metode, a mai fost studiată şi posibilitatea de preparare a acidului gentisic, pornind dela acidul 5-nitro-salicilic, care se reduce întâi la acidul 5-amino-salicilic, iar apoi se diazotează şi se scindează diazoicul obţinut.

In modul acesta se obţine acidul gentisic, în condiţii destul de dificile, deoarece diazotarea şi scindarea sunt operaţii deosebit de anevoioase.

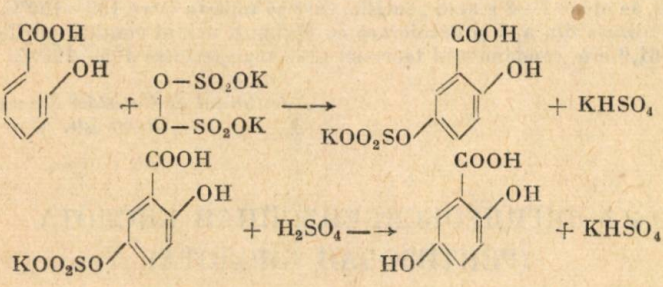


Paralel cu această metodă, a fost încercată şi prepararea acidului gentisic din acidul 5-amino-salicilic, preparat direct din acidul salicilic. In acest scop, anilina diazotată a fost cuplată cu acidul salicilic, iar produsul de cuplare obţinut a fost redus cu ajutorul hidrosulfitului de sodiu, preparându-se astfel acidul 5-amino-salicilic.



Din încercările făcute, s'a constatat că metodele cele mai indicate de preparare a acidului gentisic sunt acelea în care se porneşte dela acidul salicilic, cu utilizarea persulfatului de potasiu, sau dela acidul salicilic, trecând prin acidul 5-brom-salicilic.

Partea experimentală

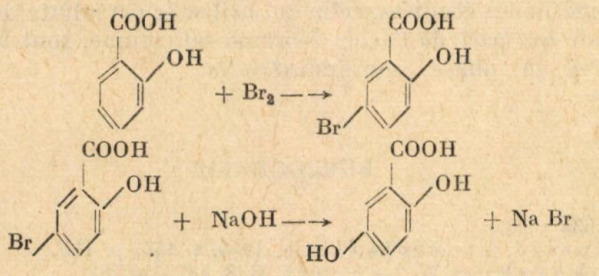


Se disolvă 20 g acid salicilic într'un amestec format din 27,5 g hidroxid de sodiu şi 400 ml apă. Se adaugă 1 g sulfat feros şi se agită totul astfel încât să se formeze o soluţie omogenă. Amestecul format se răceşte la 4°C cu ajutorul unei băi de apă cu ghiaţă şi apoi se adaugă cu încetul 42 g persulfat de potasiu. In timpul adăugării persulfatului de potasiu, temperatura amestecului care reacţionează trebue să rămână cuprinsă între 15—18°C. După ce s'a adăugat întreaga cantitate de persulfat de potasiu, se lasă amestecul format să stea la temperatura camerei timp de două zile. După aceea se răceşte amestecul la 4°C cu ajutorul unei băi de apă cu ghiaţă şi apoi se adaugă, la această temperatură, un amestec format din 40 ml acid sulfuric 66°Bé şi 200 ml apă.

Acidul salicilic care nu a intrat în reacţie se insolubilizează astfel şi se separă de soluţie prin filtrare la trompă. Urmele de acid salicilic netransformat se elimină prin tratarea soluţiei rezultate la filtrare cu 200 ml eter.

Soluţia apoasă se încălzeşte pe baia de apă pentru îndepărtarea eterului, apoi se aduce la fierbere şi se menţine 45 de minute. Soluţia răcită la temperatura camerei se extrage de 3 ori cu câte 100 ml eter. Soluţiile eterice reunite se filtrează, eterul se distilă şi se obţine astfel un reziduu format din acid gentisic brut.

Acidul gentisic astfel obţinut, se recristalizează din apă. In modul acesta se obţin 7—8 g acid gentisic, care se topeşte între 196—197°C.



a) Intr'un balon cu fund rotund de 1000 ml se disolvă 100 g acid salicilic, în 500 ml acid acetic glacial. In această soluţie se introduc sub formă de vapori, cu ajutorul aspirării la o trompă de apă, 120 g (40 ml) brom. Se distilă acidul acetic sub presiune redusă. Reziduul se ia cu apă, soluţia se filtrează, iar acidul 5-brom-salicilic se recristalizează din alcool 50%.

Acidul 5-brom-salicilic astfel obţinut se topeşte între 164—165°C, iar randamentul este aproape cantitativ.

b) 16 g acid 5-brom-salicilic (3) se disolvă în 150 ml soluţie de hidroxid de sodiu 20%, iar în soluţia formată se adaugă 15 g pulbere de cupru. Amestecul format se încălzeşte într'un autoclav, fără agitare, la o temperatură cuprinsă între 140—150°C, timp de 1 $^1/_2$ ore. După răcire, massa rezultată din reacţie se filtrează pentru a fi separată de catalizator. Acesta se spală apoi pe filtru cu 15 ml apă. Filtratul se acidulează cu acid clorhidric până la pH = 2. Soluţia acidulată se răceşte cu ajutorul unei băi de apă cu ghiaţă până la 4°C. La această temperatură, sub agitare, se separă din soluţie acidul gentisic. Insolubilizarea acidului gentisic este completată prin aceea că în soluţia răcită se adaugă 30 g clorură de sodiu şi se menţine amestecul la temperatura de 4°C timp de 2—3 ore, agitându-se continuu.

Acidul gentisic brut, astfel separat, se filtrează şi se spală pe filtru cu puţină apă rece. In modul acesta, se obţin 7—8 g acid gentisic, care se topeşte între 189—190°C.

După recristalizare din apă şi decolorare cu cărbune, acidul gentisic purificat cântăreşte 6—7 g (53,1—61,9 din randamentul teoretic) şi se topeşte între 195—196°C.

Institutul de Cercetări Farmaceutice,
Bucureşti.

2,5-ДИГИДРОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА (ГЕНТИЗОВАЯ КИСЛОТА)

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Настоящая работа представляет собой критическое экспериментальное изучение методов приготовления гентизовой кислоты. Опыты выявили, что из всех исследованных методов наиболее адэкватными для перехода к полупромышленной фазе являются метод с применением персульфата калия и метод, при котором исходят из 5-бромсалициловой кислоты.

ACIDE 2,5-DIHYDROXYBENZOÏQUE (ACIDE GENTISIQUE)

(RÉSUMÉ)

Le présent ouvrage renferme une étude expérimentale critique de plusieurs méthodes de préparation de l'acide gentisique. Les expériences prouvent que de toutes les méthodes étudiées, celle qui utilise le persulfate de potassium, ainsi que la méthode qui part de l'acide 5-bromo-salicylique, sont les plus indiquées pour passer à la phase semi-industrielle.

BIBLIOGRAFIE

1. D.R.P., 224.536/1908.
2. F. Mauthner, J. f. praktische Chemie, 1940, t. 156, p. 150.
3. P. von Rakovski şi W. Leppert, B. 8, 1875, p. 788.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul I, 1953

ASUPRA UNOR ACŢIUNI PEROXIDAZICE

V. ACŢIUNEA SUCULUI DE CARTOFI, A SĂRURILOR ŞI A APELOR MINERALE ASUPRA BENZIDINEI ÎN PREZENŢA APEI OXIGENATE

DE

DIMITRIE ISĂCESCU, AURORA POPESCU şi PETRA IONESCU

Studiind reacţia benzidină-apă oxigenată-sânge, am demonstrat că fierul şi cuprul din sânge se găsesc în materia colorată albastră, care alcătueşte produsul final al reacţiei.

Deoarece fierul care este componenta activă a hemoglobinei, considerată ca peroxidaza cea mai importantă din sânge, se găseşte în complexul albastru şi alături de el se găseşte şi cuprul, o nouă acţiune a lor nu mai este posibilă şi deci nu se mai poate pune problema unei acţiuni enzimatice, în sensul strict al definiţiei.

S'a constatat că acţiunea peroxidazică din reacţia benzidină-apă oxigenată-sânge are loc şi atunci când sângele este înlocuit cu peroxidazele vegetale sau cu unele săruri şi ape minerale, considerate ca peroxidaze minerale.

Prin faptul că benzidina este folosită în mod curent şi pentru recunoaşterea peroxidazelor vegetale, se punea problema studierii reacţiei benzidină-apă oxigenată, cu un suc care conţine o peroxidază vegetală.

In acest scop, am ales sucul de cartofi, care dă cu benzidina în prezenţa apei oxigenate o coloare albastră ca şi sângele. Peroxidaza cea mai importantă din sucul de cartofi este o fenolază în a cărei coenzimă intră ionul de cupru (1).

Existenţa cuprului ca ion impunea să studiem mai amănunţit reacţia, pentru a stabili dacă faptele rămân aşa cum sunt date în literatură, adică de pură cataliză peroxidazică sau ele se aseamănă cu rezultatele obţinute de noi (2), în cazul sângelui, şi de D. Isăcescu şi A. Popescu-Ştefănescu (3), în cazul ionilor de cupru, rezultate care sunt cu totul diferite de cele menţionate în literatură.

Astfel A. Valdigué (4) menţionează acţiunea peroxidazică a sulfatului de cupru faţă de benzidină, în prezenţa apei oxigenate.

R. Moog, A. Garrgué şi A. Valdigué (5) arată că amestecul de clorură cuprică-clorură de sodiu sau clorură de magneziu are o proprietate peroxidazică permanentă care îl apropie de peroxidazele naturale.

Autorii studiază această acţiune faţă de gaiacol şi menţionează că benzidina dă o reacţie de coloare sub influenţa ionilor de cupru-clorură de sodiu în prezenţa apei oxigenate.

Toate afirmaţiile făcute în cazul benzidinei se rezumă numai la faptul că se obţine o colorăţie, care este provocată de o substanţă considerată cu acţiune

enzimatică, fără a analiza materia colorată ce se formează ca produs final al reacţiei.

D. Isăcescu şi A. Popescu-Ştefănescu (3), studiind amănunţit reacţia benzidină-ioni cuprici, ajung la următoarele concluzii:

Reacţia se produce pentru o cantitate de cupru de 0,025 γ pentru soluţiile de sulfat de cupru cu cinci molecule apă şi 0,035 γ pentru soluţiile de clorură cuprică cu două molecule de apă. Materia colorată nu se poate izola sub formă de precipitat. Faptul că ionii de cupru acţionează în cantităţi atât de mici, este o dovadă în sprijinul ideii că ionii de cupru acţionează ca o enzimă.

Studiind însă cantitativ această reacţie, se constată că:

— la sfârşitul reacţiei, toţi ionii cuprici se află în precipitatul albastru, care este produsul final al reacţiei;

— cantitatea de precipitat formată este proporţională cu cantitatea de cupru utilizată;

— cuprul intrând total în materia colorată precipitată şi precipitatul fiind produsul final de reacţie, ionii cuprici nu se mai află liberi în soluţie. Deci o nouă acţiune a lor nu mai este posibilă. Aceasta înseamnă că acţiunea cuprului nu mai poate fi considerată ca o acţiune catalitică în sensul strict al definiţiei.

Faţă de aceste rezultate, se impunea să studiem şi aici produsul final al reacţiilor pe care le dau sărurile tehnice, chimic pure şi *pro analysi*, precum şi unele ape minerale cu benzidina şi apa oxigenată, pentru a vedea dacă şi în aceste cazuri reacţiile sunt peroxidazice pure sau sunt date tot de urmele de fier şi cupru, ce se găsesc în ele ca impurităţi.

Rezolvarea acestor teme constitue obiectul lucrării de faţă.

Acţiunea sucului de cartofi

Reacţia se face amestecând soluţia de benzidină cu apă oxigenată şi cu sucul de cartofi.

Sucul de cartofi necesar reacţiei se obţine în felul următor:

Se rade pe o răzătoare de sticlă coaja şi stratul imediat următor, pe o adâncime de 1 cm dela 800 g cartofi mari. Pireul se stoarce printr'un tifon foarte curat şi sucul obţinut în cantitate de 140 cm³ se ţine la rece, pe ghiaţă.

Cercetările făcute ne-au dus la concluzia că cel mai frumos precipitat se obţine când reactivii sunt puşi în ordinea, proporţia şi concentraţiile următoare:

5 cm³ benzidină 1% în alcool
0,5 cm³ acid acetic 10%
3 cm³ apă oxigenată 3%
10 cm³ extras enzimatic de cartofi.

Imediat apare o coloare verde care trece în albastru, însoţită de precipitare. Deoarece precipitarea este parţială, se adaugă după 3 minute 1,5 cm³ sulfat de sodiu 10%. Precipitarea este rapidă şi cantitativă. Se pune la centrifugă, se spală cu apă bidistilată şi apoi se usucă în vid pe acid sulfuric concentrat şi la sfârşit pe pentoxid de fosfor.

In timpul reacţiei se constată o deplină concordanţă între sucul de cartofi şi sânge, atât în ceea ce priveşte condiţiile de reacţie, cât şi în mersul operaţiilor.

Asemănarea merge atât de departe, încât reacţia benzidină-apă oxigenată-suc de cartofi se produce momentan numai în mediu acid, ca şi în

cazul sângelui și depinde de menținerea în soluție a reactivilor, de ordinea introducerii componentelor în reacție, de proporția lor și de temperatură.

Produsul reacției este colorat la fel, iar pentru a fi precipitat este nevoie tot de sulfat de sodiu, luat în aceeași proporție ca și pentru sânge. Această asemănare atât de mare între sucul de cartofi și sânge în felul de a reacționa cu benzidina, punea întrebarea dacă nu comiteam vreo greșeală experimentală.

Luând toate măsurile pentru a nu lucra în vasele folosite pentru reacția cu săruri de cupru sau fier, am constatat aceleași rezultate. Din această cauză, am reluat lucrările lui D. Isăcescu și A. Popescu-Ștefănescu (2) asupra reacției benzidină-apă oxigenată-ioni de cupru și am constatat că tot ce se afirmase era adevărat. Ionii cuprici reacționează cu benzidina în prezența apei oxigenate, fără a fi nevoie de adăugare de acizi. Produsul reacției precipită dela sine, fără a se adăuga sulfat de sodiu.

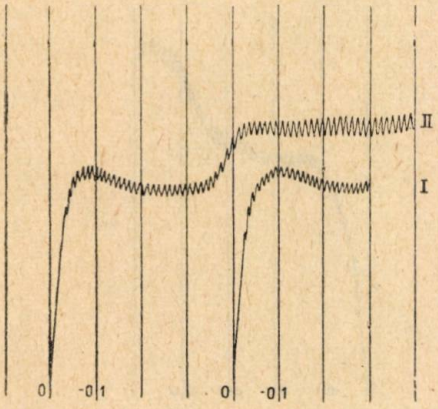


Fig. 1

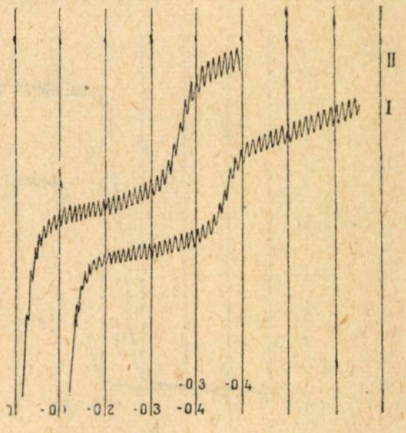


Fig. 2

Prin urmare, sucul de cartofi, deși conține ionii de cupru din fenolază, totuși se îndepărtează de felul de a reacționa al ionilor cuprici singuri, deoarece nu precipită decât în parte și se apropie de sânge, având nevoie tot de mediu acid pentru a forma precipitatul colorat și tot de sulfat de sodiu pentru o precipitare integrală și rapidă.

Desagregând precipitatul albastru dela 140 cm^3 suc de cartofi cu acid sulfuric concentrat și perhidrol, se obține o soluție incoloră, care, supusă la electroliză, depune pe catod 0,112 mg cupru.

Precipitatul albastru conține cuprul din fenolază, la fel ca și precipitatul obținut din reacția sulfat de cupru-benzidină-apă oxigenată.

Faptul că în precipitatul albastru, obținut în reacția cu sângele, alături de fier se găsește și cuprul din sânge, ne conducea în mod logic să cercetăm polarografic dacă și în precipitatul albastru obținut cu sucul de cartofi, nu se găsește alături de cupru (din fenolază) și fierul din cartofi.

Distrugând precipitatul albastru obținut din reacția cu sucul de cartofi, în aceleași condiții ca și în cazul sângelui, deci cu acid clorhidric și acid sulfuric concentrat, am obținut o soluție care, supusă analizei polarografice, arată în mod net treapta fierului, după cum se vede din figura 1.

După fier, apare și treapta cuprului, după cum se vede din figura 2.

Treapta cuprului este cu totul asemănătoare cu aceea obţinută pentru complexul sulfat de cupru-benzidină-apă oxigenată obţinut din 5 cm³ benzidină, 0,5 cm³ apă oxigenată 3% şi sulfat de cupru m/1000, după cum se vede din figura 3.

Treptele cuprului şi ale fierului sunt în deplină concordanţă cu cele obţinute după desagregarea directă a sucului de cartofi, după cum se vede din figura 4.

Ele se deosebesc numai prin înălţime.

Din aceste determinări polarografice rezultă că în precipitatul albastru, fierul se găseşte în proporţie de 418,73 mg% iar cuprul de 6,71 mg %.

Existenţa simultană a ionilor de fier şi cupru explică asemănarea între sânge şi sucul de cartofi, în felul de a reacţiona cu benzidina. Ca şi în cazul sângelui, existenţa fierului şi cuprului în precipitatul albastru arată în mod clar că, atât formula merichinoidică, cât şi cea semichinonică atribuite colorii albastre, nu pot corespunde realităţii.

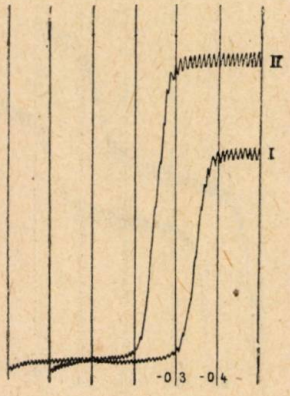


Fig. 3

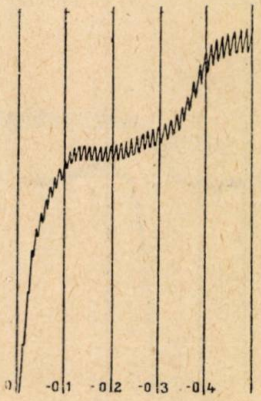


Fig. 4

Foarte probabil că şi în cazul sucului de cartofi se formează un complex albastru.

In faţa acestor rezultate, se punea întrebarea: mai poate rămâne în picioare teoria peroxidazică atribuită sucului de cartofi?

Atâta timp cât cuprul din constituţia fenolazei (din cartofi), care este componenta activă în acţiunea catalitică peroxidazică, se găseşte chiar în precipitatul albastru, este evident că nu se mai poate pune problema unei acţiuni cu adevărat peroxidazice. Odată ce în complexul albastru se găseşte alături de cupru şi fierul din sucul de cartofi, o nouă acţiune a lor nu mai este posibilă. Deci, sucul nu poate avea o acţiune catalitică enzimatică.

Reactivii folosiţi în toate precipitările, ca şi în distrugerile precipitatului colorat, sunt lipsiţi de cupru şi fier.

Dovezile s'au adus prin executarea polarogramelor la benzidină, apă oxigenată, acid sulfuric şi clorhidric, după cum se vede din figurile 6, 7, 8, 9 şi 10, din Nota IV (2), când nu apar nici treptele cuprului şi nici ale fierului.

Acţiunea clorurii de sodiu tehnice

Clorura de sodiu tehnică, în soluţie saturată, reacţionează cu benzidina în prezenţa apei oxigenate fără să fie nevoie să se adauge acid.

S'au folosit concentrațiile și proporțiile următoare:

Clorură de sodiu saturată	100 cm³
Benzidină 1% în alcool	1 cm³
Apă oxigenată 3%	5 cm³

Apare un precipitat albastru care după 10 minute se separă. In acest caz, se obține direct precipitatul albastru, fără să fie nevoie să se adauge sulfat de sodiu. Se adaugă 70 cm³ apă bidistilată și se amestecă cu bagheta. Se centrifughează și după separare se usucă în vid pe acid sulfuric și apoi pe pentoxid de fosfor.

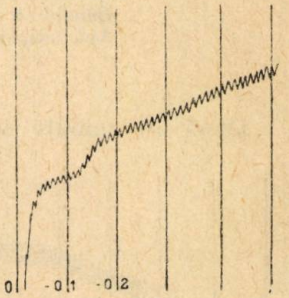


Fig. 5

Precipitatul albastru desagregat cu acid sulfuric și perhidrol, ca și în cazul electrolizei sucului de cartofi, dă o soluție clară, incoloră, care supusă la electroliză 30 de minute depune cupru la catod.

Soluția supusă analizei polarografice, în aceleași condiții ca și în cazul sângelui și al sucului de cartofi, dă treapta fierului pentru 0—0,1 volți, indicând un conținut de 12,209 mg fier, și treapta cuprului pentru 0,2—0,3 volți cu o concentrație de 13,133 mg cupru, pentru 100 g clorură de sodiu (fig. 5).

Acțiunea bicarbonatului de sodiu chimic pur

Bicarbonatul de sodiu chimic pur reacționează în soluție saturată cu benzidina în prezența apei oxigenate.

Reacția se produce la temperatura camerei, la pH 7.

In cazul bicarbonatului, o reacție bună se obține când se folosesc concentrațiile și proporțiile următoare:

Bicarbonat de sodiu soluție saturată	20 cm³
Acid clorhidric concentrat	6 cm³
Benzidină 1% în alcool	5 cm³
Apă oxigenată 3%	10 cm³

Și în acest caz se obține un precipitat albastru fără adăugare de sulfat de sodiu, care se intensifică după 10 minute, când se adaugă 100 cm³ apă bidistilată.

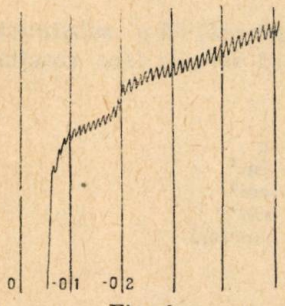


Fig. 6

Se lucrează la fel ca la clorura de sodiu.

Pe polarogramă apar cele două trepte corespunzătoare fierului la 0—0,1 volți și cuprului între 0,2—0,3 volți.

Concentrațiile calculate după înălțimea treptelor sunt de 21,273 mg fier și 14,894 mg cupru la 100 g bicarbonat de sodiu (fig. 6).

Acțiunea clorurii de magneziu p.a.

Clorura de magneziu p.a. cristalizată cu 6 molecule de apă Merck N: A3076 are următorul buletin de analiză lipit pe flacon:

Arsen N/Marsh	0,0000%	Fier	0,001 %
Bariu	0,002 %	Hidrogen sulfurat	
Calciu	0,01 %	Metale	0,000 %
Amoniu	0,005 %		

După cum se vede, este indicat numai fierul. Pentru cupru nu se face nici o menţiune.

Această sare dă reacţia cu benzidină în prezenţa apei oxigenate, pentru concentraţiile şi proporţiile următoare:

Clorură de magneziu soluţie saturată	20 cm³
Benzidină 1%	0,4 cm³
Apă oxigenată 3%	1 cm³

pH = 7

După 10 minute se adaugă 30 cm³ apă bidistilată.

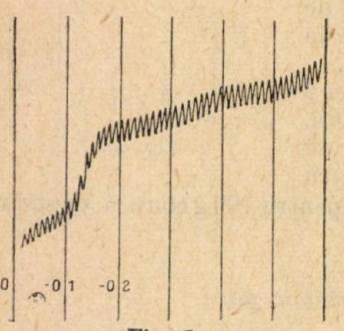


Fig. 7

Reacţia se face fără adăugare de acid, iar precipitarea fără sulfat de sodiu. Mai departe se lucrează ca la clorura de sodiu.

Prin polarografierea soluţiei obţinute, după desagregarea precipitatului, rezultă două trepte între 0—0,1 volţi caracteristică fierului şi 0,1—0,2 volţi caracteristică cuprului, după cum se vede în figura 7.

Concentraţiile calculate după înălţimea treptelor corespund la 35,07 mg fier şi 30,668 mg cupru la 100 g clorură de magneziu cu 6 molecule apă p.a.

Deci prin această metodă am găsit un conţinut în fier de 35,07 mg % faţă de 1 mg % din buletin şi alături de el aproape 31 mg % cupru, care nici nu este menţionat.

Acţiunea apelor minerale

Dintre apele minerale s'au experimentat apele de Olăneşti, Vâlcele, precum şi sarea de Bălţăteşti.

Apa provenită din izvorul Nr. 24 Olăneşti nu dă niciun fel de reacţie cu benzidina şi apa oxigenată.

Apa de Vâlcele provenită dela izvorul principal, evaporată, dă o substanţă solidă de coloare albă, foarte slab roşiatică. Cu această sare se face reacţia în următoarele concentraţii şi proporţii:

Substanţă uscată	0,5 g
Acid clorhidric N/1	1,5 cm³
Benzidină 1%	0,4 cm³
Apă oxigenată 3%	1 cm³
Amoniac 10%	8 picături

pH = 10

Imediat apare un precipitat albastru, care în timp de 15 minute se gelifică. După trecerea acestui timp se adaugă 100 cm³ apă bidistilată. Mai departe se lucrează ca la clorura de sodiu.

Determinarea polarografică, făcută cu soluţia obţinută prin desagregarea precipitatului, arată o treaptă între 0—0,1 volţi. După înălţimea treptei rezultă că sarea conţine 90,126 mg fier la 100 g sare.

Treapta cuprului nu apare, după cum se vede din figura 8.

Sarea pentru *băi de Bălțătești* reacționează cu benzidina în condițiile următoare:

Soluție suprasaturată (terci)	20 cm³
Benzidină 1%	0,4 cm³
Apă oxigenată 3%	1 cm³

Imediat apare un precipitat albastru cu nuanță spre albicios, care după 10 minute devine albastru.

Se adaugă 100 cm³ apă bidistilată și se lucrează mai departe după cum s'a arătat. Precipitatul albastru calcinat la suflător se disolvă în acid clorhidric

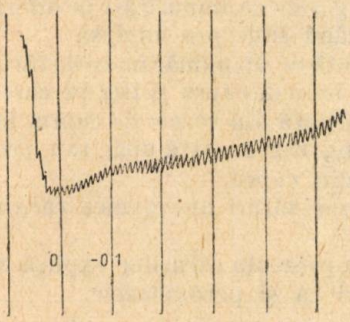


Fig. 8

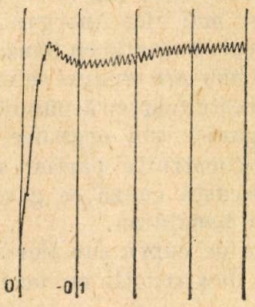


Fig. 9

concentrat. Se evaporă. Se repetă operația. După răcire, reziduul se ia cu 1 cm³ acid sulfuric concentrat și se trece cantitativ într'un balon cotat de 10 cm³, unde se aduce la semn.

Determinarea polarografică arată treapta fierului între 0—0,1 volți și prin măsurarea înălțimii ei se deduce cantitatea de 379,773 mg%, după cum se vede din figura 9.

In toate reacțiile arătate, concentrația sării și prezența urmelor de cupru sau de fier sunt cei doi factori care produc reacțiile cu benzidina și apa oxigenată.

CONCLUZII

1. Se studiază produsul final obținut prin acțiunea sucului de cartofi, a sărurilor tehnice, chimic pure și p.a., precum și a unor ape minerale, asupra benzidinei în prezența apei oxigenate, în scopul de a stabili dacă reacțiile sunt peroxidazice, așa cum a fost afirmat în literatură, sau sunt produse de urmele de fier și cupru existente în aceste substanțe.

2. Reacția cu sucul de cartofi se produce în soluție diluată, iar cu sărurile și apele minerale în soluții concentrate sau suprasaturate.

3. Produsul reacției este o materie colorată albastră, care a fost separată sub formă de precipitat albastru gelatinos, insolubil în apă.

Cu cât sărurile sunt mai pure, cu atât cantitatea de precipitat formată este mai mică.

4. Din analiza precipitatului făcută electrolitic și polarografic, se constată că el conține fier și cupru, sau numai unul din ele.

Sucul de cartofi, clorura de sodiu tehnică, bicarbonatul de sodiu chimic pur și clorura de magneziu p.a. conțin atât fierul, cât și cuprul.

Apa minerală de Vâlcele — Izvorul principal — şi sarea de Bălţăteşti conţin numai fier.

5. Urmele ionilor de fier şi cupru, precum şi concentraţia mare a sărurilor sunt cei doi factori care produc reacţiile cu benzidina, la fel ca şi peroxidazele.

Se explică pentru ce substanţele care conţin aceşti ioni au proprietăţi particulare de peroxidaze, proprietăţi pe care nu ar trebui să le aibă.

Existenţa cuprului şi fierului în precipitatul albastru dovedeşte că formulele merichinoidice sau semichinonice, aşa cum au fost propuse pentru materia colorată, nu corespund realităţii.

6. Reacţia benzidină cu urmele de fier şi cupru, în prezenţa apei oxigenate alcătueşte un mijloc simplu şi rapid pentru punerea în evidenţă şi chiar determinarea urmelor de fier şi cupru, care se găsesc ca impurităţi în diferite săruri organice şi mai ales anorganice, chiar când sunt *pro analysi.*

7. Faptul că reacţia cu benzidină este dată de un număr mare de săruri chimic pure sau chiar *pro analysi* se explică prin ionii de cupru şi fier pe care-i conţin.

Cuprul este foarte răspândit în apa distilată din vasele de cupru, în substanţele anorganice sau organice, cristalizate, din această apă, sau preparate în instalaţii construite parţial sau total din cupru.

Din această cauză se găsesc foarte rar săruri anorganice care să nu dea reacţie cu benzidina.

Urmele de cupru sau fier activate de prezenţa sărurilor explică dece apele minerale, dau reacţii cu aceiaşi reactivi ca şi peroxidazele.

Laboratorul de Biochimie şi Farmacie,
Institutul Medico-Farmaceutic, Bucureşti.

О НЕКОТОРЫХ ПЕРОКСИДАЗНЫХ ЭФФЕКТАХ

V. ДЕЙСТВИЕ КАРТОФЕЛЬНОГО СОКА, СОЛЕЙ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД НА БЕНЗИДИН В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Картофельный сок, химически чистые и pro analysi технические соли, а также некоторые минеральные воды вступают в реакцию с бензидином в присутствии перекиси водорода, образуя синий осадок.

Следы ионов железа и меди, а также высокая концентрация солей являются двумя факторами, обусловливающими, подобно пероксидазам, реакции с бензидином.

Объясняется, почему вещества, содержащие ионы железа и меди или только одного из них, обладают вопреки ожиданиям особыми пероксидазными свойствами.

SUR CERTAINS EFFETS DE PÉROXYDASE

V. L'ACTION DU SUC DE POMMES DE TERRE, DES SELS ET DES EAUX MINÉRALES SUR LA BENZIDINE EN PRÉSENCE DE L'EAU OXYGÉNÉE

(RÉSUMÉ)

Le suc de pomme de terre, les sels techniques chimiquement purs et *pro analysi*, ainsi que certaines eaux minérales, réagissent avec la benzidine en présence de l'eau oxigénée en formant un précipité bleu.

Apa minerală de Vâlcele — Izvorul principal — şi sarea de Bălţăteşti conţin numai fier.

5. Urmele ionilor de fier şi cupru, precum şi concentraţia mare a sărurilor sunt cei doi factori care produc reacţiile cu benzidina, la fel ca şi peroxidazele.

Se explică pentru ce substanţele care conţin aceşti ioni au proprietăţi particulare de peroxidaze, proprietăţi pe care nu ar trebui să le aibă.

Existenţa cuprului şi fierului în precipitatul albastru dovedeşte că formulele merichinoidice sau semichinonice, aşa cum au fost propuse pentru materia colorată, nu corespund realităţii.

6. Reacţia benzidină cu urmele de fier şi cupru, în prezenţa apei oxigenate alcătueşte un mijloc simplu şi rapid pentru punerea în evidenţă şi chiar determinarea urmelor de fier şi cupru, care se găsesc ca impurităţi în diferite săruri organice şi mai ales anorganice, chiar când sunt *pro analysi.*

7. Faptul că reacţia cu benzidină este dată de un număr mare de săruri chimic pure sau chiar *pro analysi* se explică prin ionii de cupru şi fier pe care-i conţin.

Cuprul este foarte răspândit în apa distilată din vasele de cupru, în substanţele anorganice sau organice, cristalizate, din această apă, sau preparate în instalaţii construite parţial sau total din cupru.

Din această cauză se găsesc foarte rar săruri anorganice care să nu dea reacţie cu benzidina.

Urmele de cupru sau fier activate de prezenţa sărurilor explică dece apele minerale, dau reacţii cu aceiaşi reactivi ca şi peroxidazele.

Laboratorul de Biochimie şi Farmacie,
Institutul Medico-Farmaceutic, Bucureşti.

О НЕКОТОРЫХ ПЕРОКСИДАЗНЫХ ЭФФЕКТАХ

V. ДЕЙСТВИЕ КАРТОФЕЛЬНОГО СОКА, СОЛЕЙ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД НА БЕНЗИДИН В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Картофельный сок, химически чистые и pro analysi технические соли, а также некоторые минеральные воды вступают в реакцию с бензидином в присутствии перекиси водорода, образуя синий осадок.

Следы ионов железа и меди, а также высокая концентрация солей являются двумя факторами, обусловливающими, подобно пероксидазам, реакции с бензидином.

Объясняется, почему вещества, содержащие ионы железа и меди или только одного из них, обладают вопреки ожиданиям особыми пероксидазными свойствами.

SUR CERTAINS EFFETS DE PÉROXYDASE

V. L'ACTION DU SUC DE POMMES DE TERRE, DES SELS ET DES EAUX MINÉRALES SUR LA BENZIDINE EN PRÉSENCE DE L'EAU OXYGÉNÉE

(RÉSUMÉ)

Le suc de pomme de terre, les sels techniques chimiquement purs et *pro analysi*, ainsi que certaines eaux minérales, réagissent avec la benzidine en présence de l'eau oxigénée en formant un précipité bleu.

Les traces des ions de fer et de cuivre ainsi que la haute concentration des sels sont les deux facteurs, qui déterminent, à l'instar des péroxydases, les réactions avec la benzidine.

Les Auteurs expliquent pourquoi les substances contenant les ions de fer et de cuivre, ou bien seulement les uns ou les autres, possèdent des propriétés qui sont inhérentes aux péroxydases et que ces substances n'auraient pas dû avoir.

BIBLIOGRAFIE

1. F. Kubowitz, Biochem. Ztsch., 1938, t. 296, p. 32, 57.
2. D. Isăcescu, A. Popescu și P. Ionescu, Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de Ştiinţe Biol., Agr., Geol. și Geogr., t. V, Nr. 2, Aprilie-Iunie 1953, p. 279.
3. D. Isăcescu și A. Popescu-Ştefănescu, Bul. Acad. Med. Rom., 1947, t. XX, p. 109—118.
4. A. Valdigué, *Contributions à l'étude du mécanisme des oxydations biologiques.* Thèse médecine, Toulouse, 1923, p. 138—140.
5. R. Moog, A. Garrgué și A. Valdigué, Bull. Soc. Chim. Biol., 1939, t. XXI, p. 429 — 445.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul I, Nr. 1—2 1953

APLICAREA METODEI PICĂTURILOR LA CERCETAREA DIFUZIEI ACIDULUI ACETIC PRIN MEMBRANA LICHIDĂ TOLUEN-APĂ

DE

CORINA IORDACHE

In Comunicarea asupra difuziei acidului acetic prin membrana lichidă toluen-apă, cercetată prin « metoda picăturilor » [1], s'a arătat că relaţia dintre cantitatea x a acidului acetic ce trece din toluen în apă în timpul t, în condiţiile acelei metode, poate fi reprezentată prin formula

$$x = \frac{t}{\alpha + \beta t}, \qquad (1)$$

unde α este o constantă, iar β, deşi este o funcţie de timp, dată fiind durata limitată a experienţelor, variază atât de puţin, încât poate fi considerată constantă.

Intru cât în acea Comunicare nu au fost publicate decât rezultatele finale ale cercetării, a rămas ca în lucrarea de faţă să se dea amănunte atât asupra mersului determinărilor, cât şi asupra calculului care a permis deducerea valorilor constantelor α şi β.

Pentru verificarea valabilităţii formulei (1), s'a cercetat prin « metoda picăturilor » difuzia acidului acetic din toluen în apă. S'a întrebuinţat aparatura (fig. 1) alcătuită dintr'o biuretă cu robinet, un rezervor prevăzut cu un dispozitiv care asigură păstrarea nivelului constant al lichidului în rezervor, un tub capilar pentru scurgerea lichidului din rezervor în biuretă şi câteva eprubete gradate, care servesc la culegerea soluţiei care se scurge din biuretă.

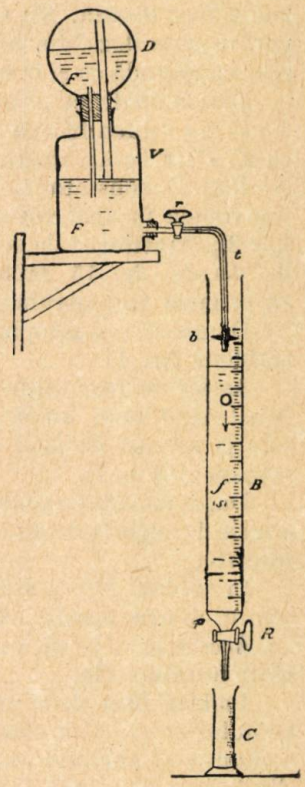


Fig. 1

S'au utilizat, ca fază lichidă « fixă », soluţii de acid acetic glacial, în toluen pur, de concentraţii 0,50 %, 1,00 % şi 2,00 %. Concentraţia acestor soluţii s'a verificat prin agitarea unei anumite cantităţi de soluţie (1,00 cm³) cu apă şi titrarea la cald a acidului acetic cu hidrat de sodiu n/50 [2] în prezenţa fenolftaleinei. După aceea, s'au introdus în biuretă 16 cm³ dintr'o soluţie de mai sus

Apa distilată a fost introdusă în rezervorul V și a fost lăsată să se scurgă din acesta prin tubul capilar t, prevăzut cu robinetul r.

S'a determinat viteza de scurgere, care a fost de 5 cm³ în 210 ± 5 secunde. S'a introdus apoi tubul capilar în biuretă și s'a procedat la stocarea unui volum mic de apă (cca 0,5 cm³) la fundul biuretei, volum care, odată format la începutul experienței, s'a păstrat același în tot cursul determinărilor.

Soluția apoasă de acid acetic, scursă din biuretă, s'a prins într'o serie de 9 eprubete gradate în zecimi de cm³, care se schimbau din 5 în 5 minute; volumul de lichid cules a fost măsurat în fiecare eprubetă și acidul acetic a fost apoi dozat în câte 1,00 cm³ din acest lichid, prin aceeași metodă, ca și la stabilirea concentrației de acid acetic în toluen. Inmulțind cantitatea de acid acetic găsită prin titrare, cu volumul inițial al lichidului din eprubeta respectivă, s'a obținut cantitatea de acid acetic care a difuzat din toluen în apă în decursul celor 5 minute. De altfel, volumele de lichid culese în cele 9 eprubete au fost întotdeauna sensibil egale între ele, variind între 7,00—7,30 cm³, ceea ce indică buna reglare a scurgerii lichidului din biuretă, esențială pentru reușita experienței.

La sfârșit, adică după culegerea celei de a 9-a probe, robinetul tubului capilar r a fost închis, cei aproximativ 0,5 cm³ de apă adunați sub soluția «fixă» au fost lăsați să se scurgă din biuretă, iar cantitatea x_p de acid acetic ajunsă aici a fost dozată. S'a scos apoi din biuretă câte o probă (1,00 cm³) de toluen pentru a se doza din nou acidul acetic rămas după experiență, întrebuințând aceeași metodă ca și în cazul soluției inițiale.

Datele analitice obținute au permis stabilirea cantității de acid acetic care trece din toluen în apă în decursul diferitelor perioade de timp. Astfel, notând cu x', x'', x''' etc. cantitățile de acid acetic din prima, a doua, a treia etc. eprubetă gradată, s'a constatat că în primele 5 minute, prima perioadă de timp t_1, a difuzat din toluen în apă cantitatea de acid acetic $x = x_1$; în decurs de 10 minute, $t_2 = 2t_1$, cantitatea de acid acetic care se afla în primele 2 eprubete: $x' + x'' = x_2$; în decurs de 15 minute, $t_3 = 3t_1$ — cantitatea de acid acetic care se afla în primele trei eprubete: $x' + x'' + x''' = x_3$ etc.

Dăm aici, ca exemplu, modul cum au fost înscrise rezultatele unei experiențe (tabloul Nr. 1).

Astfel au fost obținute perechile de valori t_i, x_i, ($i = 1,2, 3, \ldots N$, unde N este egal cu 9, adică cu numărul de eprubete gradate în care se culegea soluția apoasă de acid acetic care se scurgea din biuretă) (tabloul Nr. 1, coloanele 3 și 7).

După modelul experienței Nr. 30 din tabloul Nr. 1, a fost efectuată încă o serie de experiențe de acest fel cu soluții de acid acetic în toluen de concentrații diferite.

In tabloul Nr. 2 sunt trecute perechile de valori t_i, x_i, obținute în cazul unora dintre aceste experiențe.

Aceste perechi de valori t_i, x_i ne-au servit apoi pentru verificarea valabilității formulei (1).

Inainte însă de a trece la această verificare, s'a controlat dacă dozările acidului acetic s'au efectuat corect. Pentru aceasta, a fost stabilit așa numitul «bilanț» al acidului acetic, calculându-se atât cantitatea de acid acetic ieșită din toluen în cursul unei experiențe, cât și cantitatea de acid acetic pătrunsă în apă. Aceste cantități trebuiau să satisfacă relația

$$Z - z = x' + x'' + x''' + \ldots + x_p, \qquad (2)$$

TABLOUL Nr. 1

Experiența Nr. 30 din 8 Decembrie 1950

Temperatura 20° ± 0,5°C. Viteza de scurgere a apei distilate 5,0 cm³ în 210 secunde. Soluția toluenică de acid acetic 1,00%. Cantitatea soluției introdusă în biuretă, 16,0 cm³. Titrarea cu NaOH n/50. 1,00 cm³ NaOH n/50 = 0,00120 g acid acetic. Inceputul experienței: 10 h 30'

Analiza soluției de acid acetic în toluen		Acid acetic într'un cm³ de soluție (mg)		Acid acetic în cei 16,0 cm³ soluție pusă în biuretă (g)		
Inainte de experiență		10,0200		0,1603		
După experiență		0,6000		0,0096		
Nr. eprubetei gradate	Durata de culegere a lichidului din biuretă în eprubeta gradată (min)	t_i (min)	Volumul soluției adunate în eprubeta gradată (cm³)	Cm³ NaOH pentru neutralizarea unui cm³ lichid din eprubeta gradată	Acid acetic din eprubeta gradată (x', x'' etc. g)	Acid acetic difuzat în interval de timp t_i . x_i (g)
1	2	3	4	5	6	7
1	10 h 30' — 10 h 35'	5	7,00	6,40	0,0537	0,0537
2	10 h 35' — 10 h 40'	10	7,00	3,80	0,0319	0,0856
3	10 h 40' — 10 h 45'	15	7,15	2,45	0,0210	0,1066
4	10 h 45' — 10 h 50'	20	7,10	1,70	0,0144	0,1210
5	10 h 50' — 10 h 55'	25	7,10	1,15	0,0097	0,1307
6	10 h 55' — 11 h 00'	30	7,10	0,80	0,0068	0,1375
7	11 h 00' — 11 h 05'	35	7,00	0,62	0,0052	0,1427
8	11 h 05' — 11 h 10'	40	6,90	0,45	0,0038	0,1465
9	11 h 10' — 11 h 15'	45	7,20	0,35	0,0030	0,1495

TABLOUL Nr. 2

Perechile de valori t_i, x_i

Experiența		Nr. 34 din 10.I.1951	Nr. 30 din 8.XII.1950	Nr. 32 din 5.I.1951
Concentrația acid acetic în toluen %		0,50	1,00	2,00
Nr. crt.	t_i (min)	x_i (g)	x_i (g)	x_i (g)
1	5	0,0247	0,0537	0,1397
2	10	0,0415	0,0856	0,2099
3	15	0,0528	0,1066	0,2530
4	20	0,0623	0,1210	0,2823
5	25	0,0688	0,1307	0,3013
6	30	0,0739	0,1375	0,3127
7	35	0,0777	0,1427	0,3215
8	40	0,0807	0,1465	0,3279
9	45	0,0833	0,1495	0,3326

în care Z și z reprezintă cantitatea de acid acetic găsită în soluția toluenică din biureta (B) la începutul, respectiv la sfârșitul experienței, iar x', x'', x''', ... x_p își păstrează semnificația menționată mai înainte (tabloul Nr. 3).

Din datele tabloului Nr. 3 rezultă că relația (2) este practic satisfăcută, ținând seama de multiplele surse de erori inerente cercetărilor.

Pentru a verifica aplicabilitatea formulei (1) la datele experimentale, am calculat constantele α și β [3], cu ajutorul celor N perechi de valori t_i, x_i (tabloul Nr. 2), aplicând metoda celor mai mici pătrate.

TABLOUL Nr. 3

« Bilanțul » acidului acetic

Experiența	Nr. 34	Nr. 30	Nr. 32
Concentrația acidului acetic în toluen	0,50%	1,00%	2,00%
Cantitatea inițială de acid acetic în 16 cm³ de toluen, Z (g)	0,0902	0,1603	0,3437
Cantitatea finală de acid acetic în 16 cm³ de toluen, z (g)	0,0096	0,0096	0,0115
Cantitatea de acid acetic difuzată în apa culeasă în eprubetele gradate $x' + x'' + x''' + + \ldots .$ (g)	0,0833	0,1495	0,3326
Cantitatea de acid acetic rămasă în stratul de apă protector x_p (g)	0,0002	0,0010	0,0006
$Z - z$	0,0806	0,1507	0,3322
$x' + x'' + x''' + \ldots x_p$ (g) ..	0,0835	0,1505	0,3332

In acest scop, am recurs la formulele

$$\overline{\alpha} = \frac{t_2 t_4 (x_4 - x_2)}{x_2 x_4 (t_4 - t_2)} \tag{3}$$

$$\overline{\beta} = \frac{x_2 t_4 - x_4 t_2}{x_2 x_4 (t_4 - t_2)}, \tag{4}$$

în care se introduc câte două perechi de valori t_i, x_i, corespunzătoare la două determinări diferite (în toate cazurile am luat valorile din a doua și a patra determinare, adică $i = 2$ și 4). S'au obținut astfel valorile $\overline{\alpha}$ și $\overline{\beta}$, cuprinse în tabloul Nr. 4.

TABLOUL Nr. 4

Valorile $\overline{\alpha}$ și $\overline{\beta}$

Valorile aproximative ale constantelor	Experiența		
	Nr. 34	Nr. 30	Nr. 32
$\overline{\alpha}$	160,70	68,30	24,44
$\overline{\beta}$	8,02	4,85	2,32

Aceste valori $\overline{\alpha}$ și $\overline{\beta}$ sunt aproximative și se deosebesc de valorile cele mai plauzibile α și β, deoarece pentru deducerea lor s'au utilizat numai rezultatele a două determinări și nu toate perechile de valori t_i și x_i din tabloul Nr. 2.

De aceea, pe baza *tuturor* datelor experimentale, adică pe baza tuturor perechilor de valori t_i și x_i, trebue găsite corecțiile $\delta\alpha$ și $\delta\beta$ care, adăugate valorilor aproximative ale constantelor $\overline{\alpha}$ și $\overline{\beta}$ să dea valorile cele mai plauzibile ale acestor constante conform formulelor

$$\alpha = \overline{\alpha} + \delta\alpha \quad \text{și} \quad \beta = \overline{\beta} + \delta\beta. \tag{5}$$

Pentru aceasta, prin metoda de calcul menționată [3] s'au stabilit ecuațiile

$$\begin{aligned} a_1\,\delta\alpha + b_1\,\delta\beta + l_1 &= v_1,\\ a_2\,\delta\alpha + b_2\,\delta\beta + l_2 &= v_2\\ &\vdots\\ a_i\,\delta\alpha + b_i\,\delta\beta + l_i &= v_i\ , \end{aligned} \tag{6}$$

în care coeficienții a_i, b_i, l_i, au următoarea semnificație:

$$\begin{aligned} x_i &= a_i\\ x_i\,t_i &= b_i\\ \bar{\alpha}\,x_i + \bar{\beta}\,x_i\,t_i &= l_i \end{aligned} \tag{7}$$

iar v_i reprezintă erorile fiecărei determinări.

Inlocuind în ecuațiile (6) coeficienții a_i, b_i, și l_i, prin valorile lor numerice obținute cu ajutorul valorilor numerice x_i, t_i, $\bar{\alpha}$ și $\bar{\beta}$, cuprinse în tablourile Nr. 2 și Nr. 4, putem trece, ținând seama de principiile calculului de compensare, la ecuațiile normale (8) precum și la ecuația (9) care a fost dedusă pentru controlul sumei patratelor erorilor (vv):

$$\left.\begin{aligned} [aa]\,\delta\alpha + [ab]\,\delta\beta + [al] &= 0\\ [ab]\,\delta\alpha + [bb]\,\delta\beta + [bl] &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

$$[al]\,\delta\alpha + [bl]\,\delta\beta + [ll] = [vv], \tag{9}$$

în care simbolurile coeficienților au, după G a u s s, următoarea semnificație:

$$[ab] = \sum_{i=1}^{N} a_i\,b_i \quad ; \quad [vv] = \sum_{i=1}^{N} v_i^2. \tag{10}$$

Ilustrăm cele spuse până aici printr'un exemplu concret de calcul numeric, efectuat în cazul experienței Nr. 30. Astfel, tabloul Nr. 5 cuprinde sistemul de ecuații (6):

TABLOUL Nr. 5

Nr. crt.	$10\,a_i\,\frac{\delta\alpha}{10} + b_i\,\delta\beta + l_i = v_i$	s_i
1	$0{,}5370\,\frac{\delta\alpha}{10} + 0{,}2685\,\delta\beta - 0{,}0303 = v_1$	0,7752
2	$0{,}8560\,\frac{\delta\alpha}{10} + 0{,}8560\,\delta\beta - 0{,}0026 = v_2$	1,7094
3	$1{,}0660\,\frac{\delta\alpha}{10} + 1{,}5990\,\delta\beta + 0{,}0357 = v_3$	2,7007
4	$1{,}2100\,\frac{\delta\alpha}{10} + 2{,}4200\,\delta\beta + 0{,}0003 = v_4$	3,6303
5	$1{,}3070\,\frac{\delta\alpha}{10} + 3{,}2675\,\delta\beta - 1{,}1682 = v_5$	3,4063
6	$1{,}3750\,\frac{\delta\alpha}{10} + 4{,}1250\,\delta\beta - 0{,}6048 = v_6$	4,8952
7	$1{,}4270\,\frac{\delta\alpha}{10} + 4{,}9945\,\delta\beta - 1{,}7896 = v_7$	4,6319
8	$1{,}4650\,\frac{\delta\alpha}{10} + 5{,}8600\,\delta\beta - 1{,}5741 = v_8$	5,7509
9	$1{,}4950\,\frac{\delta\alpha}{10} + 6{,}7275\,\delta\beta - 2{,}7442 = v_9$	5,4783

In acest tablou, coeficienții a_i, fiind prea mici față de coeficienții b_i, și l_i, au fost înmulțiți cu factorul 10, ceea ce permite evitarea apariției unui număr prea mare de zecimale în cursul calculelor. Pentru a păstra însă valoarea inițială a termenilor cu coeficienții a_i, am împărțit valoarea corecției prin 10. In ultima coloană a tabloului Nr. 5, se găsesc valorile a_i, calculate pe baza egalității

$$s_i = 10\,a_i + b_i + l^i \,. \tag{11}$$

Aceste valori servesc pentru controlul coeficienților ecuațiilor normale (8) și (9), cu ajutorul egalităților

$$\begin{aligned} [aa] + [ab] + [al] &= [as] \\ [ab] + [bb] + [bl] &= [bs] \\ [al] + [bl] + [ll] &= [ls] \end{aligned} \tag{12}$$

Tabloul Nr. 6 cuprinde valorile numerice ale termenilor din egalitățile (12), în cazul experienței Nr. 30.

TABLOUL Nr. 6

$[aa] = 13{,}6380$	$[ab] = 41{,}2218$	$[al] = -11{,}3009$
$[ab] = 41{,}2218$	$[bb] = 141{,}4540$	$[bl] = -42{,}8883$
$[al] = 11{,}3009$	$[bl] = -42{,}8883$	$[ll] = 14{,}9437$
$[as] = 43{,}5589$	$[bs] = 139{,}7875$	$[ls] = -39{,}2455$

Valorile din tabloul Nr. 6 se introduc în ecuațiile normale (8) și (9) și în ecuația (9). Se obțin astfel ecuațiile cuprinse în tabloul Nr. 7.

TABLOUL Nr. 7

$$13{,}6380\,\frac{\delta\alpha}{10} + 41{,}2218\,\delta\beta - 11{,}3009 = 0$$

$$41{,}2218\,\frac{\delta\alpha}{10} + 141{,}4540\,\delta\beta - 42{,}8883 = 0$$

$$-11{,}3009\,\frac{\delta\alpha}{10} - 42{,}8883\,\delta\beta + 14{,}9437 = [vv]$$

Aceste ecuații cu două necunoscute $\delta\alpha$ și $\delta\beta$, se rezolvă cu ajutorul algoritmului lui Gauss și anume: corecția $\delta\beta$ se obține eliminându-se $\delta\alpha$, prin înmulțirea primei ecuații cu $-\frac{[ab]}{[aa]}$ și

TABLOUL Nr. 8

	$[aa] = +13{,}6380$	
	$[ab] = +41{,}2218$	$[al] = -11{,}3009$
$\frac{[ab]}{[aa]} = +3{,}0225$	$[bb] = +141{,}4540$	$[bl] = -42{,}8883$
	$-\frac{[ab]^2}{[aa]} = -124{,}5920$	$-\frac{[ab][al]}{[aa]} = +34{,}1569$
	$A_1 = +16{,}8620$	$B_1 = -8{,}7314$
$\frac{[al]}{[aa]} = -0{,}8286$	$[bl] = -42{,}8883$	$[ll] = +14{,}9437$
	$-\frac{[ab][al]}{[aa]} = +34{,}1563$	$-\frac{[al]^2}{[aa]} = -9{,}3639$
	$A_2 = -8{,}7320$	$B_2 = +5{,}5798$

însumarea cu a doua ecuație; totodată, se calculează valoarea $[vv]$, prin înmulțirea primei ecuații cu $+\frac{[al]}{[aa]}$ și însumarea cu a treia ecuație. Calculul efectiv se face după schema din tabloul Nr. 8.

In mod asemănător se procedează pentru obținerea corecției $\delta\alpha$, eliminându-se $\delta\beta$ prin înmulțirea ecuației a doua cu $-\frac{[ab]}{[bb]}$ și însumarea cu prima ecuație; pentru calculul lui $[vv]$ se înmulțește a doua ecuație cu $+\frac{[bl]}{[bb]}$ și se însumează cu a treia (tabloul Nr. 9)

TABLOUL Nr. 9

	$[bb] = +141{,}4540$	
	$[ab] = +41{,}2218$	$[bl] = -42{,}8883$
$\frac{[ab]}{[bb]} = +0{,}2914$	$[aa] = +13{,}6380$ $-\frac{[ab]^2}{[bb]} = -12{,}0120$	$[al] = -11{,}3009$ $-\frac{[ab][bl]}{[bb]} = +12{,}4976$
	$A_1 = +1{,}6260$	$B_1 = +1{,}1967$
$\frac{[bl]}{[bb]} = -0{,}3031$	$[al] = -11{,}3009$ $-\frac{[ab][bl]}{[bb]} = +12{,}4943$	$[ll] = +14{,}9437$ $-\frac{[bl]^2}{[bb]} = -12{,}9994$
	$A_2 = +1{,}1934$	$B_2 = +1{,}9443$

Din tablourile Nr. 8 și Nr. 9 rezultă câte o ecuație cu o singură necunoscută de tipul

$$A_1 \rho + B_1 = 0, \tag{13}$$

în care ρ reprezintă corecția $\delta\beta$ (tabloul nr. 8), respectiv $\delta\alpha$ (tabloul Nr. 9). Tot din tablourile Nr. 8 și Nr. 9 se deduce câte o ecuație pentru calcularea valorii $[vv]$

$$A_2 \rho + B_2 = [vv], \tag{14}$$

în care ρ este cunoscut, fiind calculat cu ajutorul ecuației (13). Toate aceste ecuații sunt date în tabloul Nr. 10.

TABLOUL Nr. 10

$16{,}8260\,\delta\beta - 8{,}7314 = 0;$	$\delta\beta = +0{,}5178$
$-8{,}7320\,\delta\beta + 5{,}5798 = [vv];$	$[vv] = +1{,}0584$
$1{,}6260\,\frac{\delta\alpha}{10} + 1{,}1967 = 0;$	$\delta\beta = -7{,}3590$
$1{,}1934\,\frac{\delta\alpha}{10} + 1{,}9443 = [vv];$	$[vv] = +1{,}0661$

După cum rezultă din tabloul Nr. 10 în urma calculului de până aici, am ajuns să aflăm valorile corecțiilor $\delta\alpha$ și $\delta\beta$. Valorile acestor corecții se introduc acum în formulele (5), alături de valorile aproximative $\overline{\alpha}$ respectiv $\overline{\beta}$ și se obțin astfel valorile corectate ale constantelor α și β:

$$\alpha = 68{,}30 - 7{,}36 = 60{,}94; \quad \beta = 4{,}85 + 0{,}51 = 5{,}36 \tag{15}$$

Odată aflate valorile corectate ale constantelor α și β, se trece la calculul erorilor v_i, dela fiecare determinare în parte. Pentru aceasta, se introduc valorile constantelor α și β în ecuațiile

$$\alpha x_i + \beta x_i t_i - t_i = v_i, \tag{16}$$

deduse din formula (1), se efectuează calculele corespunzătoare și se ajunge astfel la valorile v și la valoarea [vv], cuprinse în tabloul Nr. 11

TABLOUL Nr. 11

$\alpha = 60{,}94$ $\beta = 5{,}36$

Nr. crt.	t_i (min)	x_i (g)	v_i
1	5	0,0537	− 0,2884
2	10	0,0856	− 0,1954
3	15	0,1066	+ 0,0668
4	20	0,1210	+ 0,3449
5	25	0,1307	+ 0,4786
6	30	0,1375	+ 0,4892
7	35	0,1427	+ 0,4666
8	40	0,1465	+ 0,3373
9	45	0,1495	+ 0,1699
		[vv] =	+ 1,0734

Menționăm că valoarea [vv] din tabloul Nr. 11 reprezintă suma pătratelor erorilor, calculată direct din datele experimentale, pe când valorile [vv] cuprinse în tabloul Nr. 10 reprezintă suma pătratelor erorilor rezultate din calculul de compensare. Toate aceste valori [vv] trebue să coincidă între ele. Dacă coincidența nu este realizată, cum este în cazul de față (într'adevăr [vv] din tabloul Nr. 10 are valorile [vv] = + 1,0584 și [vv] = + 1,0661, iar [vv] din tabloul Nr. 11 are valoarea [vv] = + 1,0734), aceasta înseamnă că valorile aproximative $\overline{\alpha}$ și $\overline{\beta}$, puse la baza calculului, diferă prea mult de valorile cele mai plauzibile ale constantelor α și β și că valorile $\delta\alpha$ și $\delta\beta$, obținute prin calcul, nu le pot corecta în mod satisfăcător.

In aceste împrejurări, se consideră valorile corectate ale constantelor α, β (15) ca noile valori aproximative $\overline{\alpha}$, $\overline{\beta}$ și se repetă întregul calcul, pentru a obține noile corecții $\delta\alpha$ și $\delta\beta$.

Astfel, pornind dela valorile $\overline{\alpha} = 60{,}94$ și $\overline{\beta} = 5{,}36$, ajungem la următoarele valori ale noilor corecții $\delta\alpha$ și $\delta\beta$, la noile valori ale constantelor respective, precum și la următoarele valori noi pentru v_i și [vv] (tabloul Nr. 12).

TABLOUL Nr. 12

Valorile aproximative inițiale ale constantelor	Corecțiile din primul calcul de compensare	Corecțiile din cel de al doilea calcul de compensare	Valorile finale (cele mai plauzibile) ale constantelor
$\overline{\alpha} = 68{,}30$	$\delta\alpha = - 7{,}3590$	$\delta\alpha = - 0{,}2680$	$\alpha = 60{,}67$
$\overline{\beta} = 4{,}85$	$\delta\beta = + 0{,}5178$	$\delta\beta = - 0{,}0609$	$\beta = 5{,}30$
Valorile [vv] din primul calcul de compensare	Valoarea [vv] calculată direct din datele experimentale cu constantele $\alpha = 60{,}94$ $\beta = 5{,}36$	Valorile [vv] din cel de al doilea calcul de compensare	Valoarea [vv] calculată direct din datele experimentale cu constantele $\alpha = 60{,}67$ $\beta = 5{,}30$
+ 1,0584 + 1,0661	+ 1,0734	+ 0,4035 + 0,4040	+ 0,4033

După cum rezultă din tabloul Nr. 12, cel de al doilea calcul de compensare a permis obținerea unor astfel de valori pentru constantele α și β, încât sumele pătratelor erorilor obținute prin două căi diferite sunt practic la fel. Acesta este un semn că nu mai este nevoie de efectuarea vreunui nou calcul de compensare.

In mod asemănător am procedat și în cazul celorlalte experiențe, și anume în cazul experiențelor Nr. 34 și Nr. 32. Aplicând metoda celor mai mici pătrate și efectuând calculul după modelul arătat în cazul experienței Nr. 30, am ajuns la corecțiile $\delta\alpha$ și $\delta\beta$, la valorile cele mai plauzibile ale constantelor α și β, precum și la valorile corespunzătoare [vv] (tabloul Nr. 13).

TABLOUL Nr. 13

Experiența		Nr. 34	Nr. 32
Valorile aproximative inițiale ale constantelor (tabloul nr. 4)	$\bar{\alpha}$	160,70	24,44
	$\bar{\beta}$	8,02	2,32
Corecțiile și valorile [vv] din primul calcul de compensare	$\delta\alpha$	− 17,43	− 3,29
	$\delta\beta$	+ 0,79	+ 0,19
	[vv]	+ 1,9229	+ 0,4665
		+ 1,9320	+ 0,4668
Corecțiile și valorile [vv] din cel de al doilea calcul de compensare	$\delta\alpha$	+ 8,11	−
	$\delta\beta$	− 0,22	−
	[vv]	+ 0,2659	−
		+ 0,2658	−
Valorile finale (cele mai plauzibile) ale constantelor	α	151,40	21,15
	β	8,59	2,51
Valoarea [vv] calculată direct din datele experimentale cu constantele α și β de mai sus		+ 0,2664	+ 0,4909

TABLOUL Nr. 14

Experiența		Nr. 34		Nr. 30		Nr. 32	
Concentrația acidului acetic în toluen %		0,50		1,00		2,00	
Constantele din formula (1)		$\alpha = 151{,}40$; $\beta = 8{,}59$		$\alpha = 60{,}67$; $\beta = 5{,}30$		$\alpha = 21{,}15$; $\beta = 2{,}51$	
Nr. crt.	t_i (min.)	Găsit	Calculat	x_i (g) Găsit	Calculat	Găsit	Calculat
1	5	0,0247	0,0257	0,0537	0,0573	0,1397	0,1483
2	10	0,0415	0,0421	0,0856	0,0879	0,2099	0,2162
3	15	0,0528	0,0535	0,1066	0,1070	0,2530	0,2551
4	20	0,0623	0,0618	0,1210	0,1200	0,2823	0,2803
5	25	0,0688	0,0682	0,1307	0,1294	0,3013	0,2979
6	30	0,0739	0,0733	0,1375	0,1365	0,3127	0,3110
7	35	0,0777	0,0774	0,1427	0,1421	0,3215	0,3211
8	40	0,0807	0,0808	0,1465	0,1467	0,3279	0,3290
9	45	0,0833	0,0836	0,1495	0,1504	0,3326	0,3355

Odată obținute valorile cele mai plauzibile ale constantelor α și β, se poate trece la verificarea valabilității formulei (1). In acest scop, introducem în formula (1) valorile cele mai plauzibile ale constantelor α și β și calculăm cantitatea x_i de acid acetic care difuzează din toluen în apă în decursul timpului respectiv t_i. Rezultatele calculului sunt date în tabloul Nr. 14.

Este suficient să comparăm valorile x_i calculate, cu cele găsite experimental (tabloul Nr. 14) pentru a constata că formula (1) concordă cu rezultatele experimentale. Aceasta se vede şi mai clar din reprezentarea grafică din figura 2, unde variaţia teoretică a cantităţii de acid acetic pătrunsă din toluen în apă în funcţie de timp şi dedusă pe baza formulei (1) este reprezentată prin curbe, pe când cercurile mici reprezintă valorile x_i, t_i, găsite experimental.

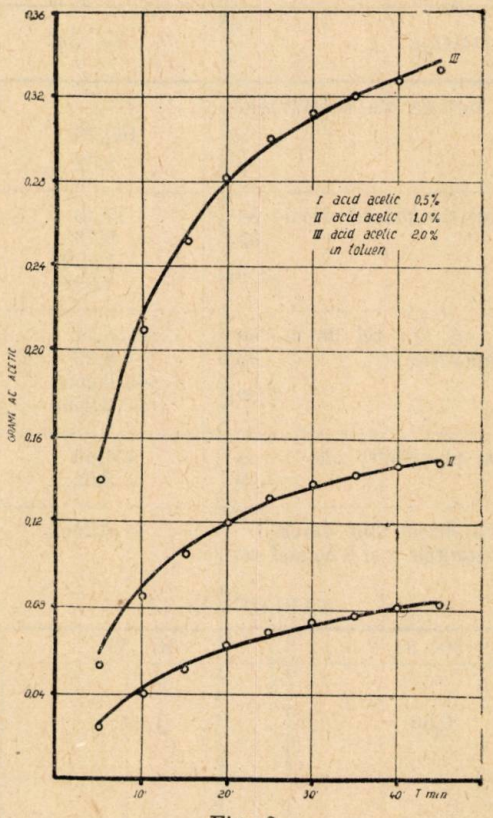


Fig. 2

Se poate trage deci concluzia că: pătrunderea acidului acetic prin membrana lichidă toluen-apă se face conform cu legea difuziei dată de F i c k.

Mai rămâne de stabilit precizia cu care s'au făcut măsurările.

Pentru aceasta, se calculează eroarea medie μ a unei ecuaţii după formula

$$\mu = \pm \sqrt{\frac{[vv]}{N-2}} \tag{17}$$

unde N reprezintă numărul determinărilor, iar 2 numărul constantelor care intervin în calcul.

Comparăm acum valorile v_i care se găsesc în tabloul Nr. 15 cu valoarea 2μ. Cum niciuna din valorile v_i cuprinse în acest tablou nu depăşeşte valoarea 2μ, înseamnă că în cursul experienţelor nu s'au făcut erori prea mari.

Limitele de exactitate ale constantelor α şi β obţinute prin aproximaţie se află calculând erorile medii μ_α şi μ_β ale corecţiilor $\delta\alpha$ şi $\delta\beta$ după formulele

$$\mu_\alpha = \pm \frac{\mu}{\sqrt{p_\alpha}}$$

şi (18)

$$\mu_\beta = \pm \frac{\mu}{\sqrt{p_\beta}}$$

In aceste formule p_α și p_β reprezintă « greutățile », adică coeficienții dela $\delta\alpha$, respectiv $\delta\beta$ în ecuațiile cu o singură necunoscută (de exemplu în cazul experienței Nr. 30, avem $p_\beta = 16{,}86$ și $p_\alpha = 0{,}1626$; a se vedea tabloul Nr. 10).

TABLOUL Nr. 15

Experiența	Nr. 34	Nr. 30	Nr. 32
μ	$\pm$ 0,4625	$\pm$ 0,2400	$\pm$ 0,2648
2μ	$\pm$ 0,9250	$\pm$ 0,4800	$\pm$ 0,5296
Nr. crt	v_i	v_i	v_i
1	— 0,2006	— 0,3190	— 0,2922
2	— 0,1538	— 0,2699	— 0,2922
3	— 0,2050	— 0,0579	— 0,1236
4	+ 0,1328	+ 0,1670	+ 0,1421
5	+ 0,1883	+ 0,2473	+ 0,2790
6	+ 0,2295	+ 0,2046	+ 0,1599
7	+ 0,1211	+ 0,1284	+ 0,0435
8	— 0,0568	— 0,0539	— 0,1438
9	— 0,1921	— 0,2741	— 0,3984
[vv]	+ 0,2664	+ 0,4033	+ 0,4909

Aceste valori μ_α și μ_β se adaugă valorilor constantelor α și β·

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= [\bar{\alpha} + \sum \delta\alpha] \pm \mu_\alpha \; ; \\ \beta &= [\bar{\beta} + \sum \delta\beta] \pm \mu_\beta \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

iar valorile p_α, p , μ_α, μ_β, cât și rezultatele calculului după formulele (19), sunt expuse în tabloul Nr. 16.

TABLOUL Nr. 16

Experiența	Nr. 34	Nr. 30	Nr. 32
p_α	+ 0,04	+ 0,16	+ 0,92
p_β	+ 4,52	+ 16,86	+ 92,55
μ_α	$\pm$ 0,9624	$\pm$ 0,5963	$\pm$ 0,2754
μ_β	$\pm$ 0,0917	$\pm$ 0,0584	$\pm$ 0,0275
α	151,4 $\pm$ 0,96	60,67 $\pm$ 0,59	21,15 $\pm$ 0,27
β	8,59 $\pm$ 0,09	5,30 $\pm$ 0,05	2,51 $\pm$ 0,02

Expresiile (19) arată că valorile « reale » ale constantelor α și β cad în limitele arătate cu probabilitatea 0,68.

După cum reiese din prelucrarea matematică expusă aici, acidul acetic străbate membrana lichidă care separă toluenul de apă conform cu legea difuziei dată de F i c k. Într'adevăr cantitatea x_i de acid acetic ce difuzează în decursul anumitor perioade de timp t_i, din soluțiile de acid acetic în toluen, de concentrații diferite în apă distilată, pot fi calculate cu ajutorul formulei

$$x_i = \frac{t_i}{\alpha + \beta\, t_i} \qquad (20)$$

dedusă pe baza legii dată de Fick. Valorile x_i găsite experimental concordă cu cele calculate, așa cum rezultă din cifrele expuse în tabloul Nr. 16. Această concordanță iese și mai bine în evidență din reprezentarea grafică din figura 2.

Toate acestea arată clar că permeabilitatea membranelor lichide poate fi cercetată comod și precis prin « metoda picăturilor ».

Institutul de Biochimie
al Academiei R.P.R., București.

ПРИМЕНЕНИЕ КАПЕЛЬНОГО МЕТОДА ПРИ ИСЛЕДОВАНИИ ДИФФУЗИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ЧЕРЕЗ ЖИДКУЮ МЕМБРАНУ ТОЛУОЛ-ВОДА.

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В предыдущей работе (I) было показано, что соотношение количества x уксусной кислоты, поступающей в толуол из воды, и времени t в условиях данного метода может быть выражено формулой:

$$x = \frac{t}{\alpha + \beta t} \cdot \qquad (1)$$

В настоящей работе подробно излагается ход дозировок, а также вычисление, позволившее вывести величину постоянных α и β.

С целью проверки возможности практического применения формулы (1) была изучена диффузия уксусной кислоты из толуола в воду. Полученные аналитические данные были в дальнейшем использованы при вычислении величины постоянных α и β при помощи метода наименьших квадратов. При сравнении вычисленных значений x с экспериментально установленными величинами обнаруживается, что формула (1) согласуется с экспериментальными результатами (таблица 14). Это становится еще более очевидным при рассмотрении графика (рис. 2).

Можно заключить, что проникновение уксусной кислоты через жидкую мембрану толуол-вода происходит согласно закону диффузии Фика и что проницаемость жидких мембран можно удобно и точно исследовать при помощи капельного метода.

APPLICATION DE LA MÉTHODE DES GOUTTES À L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION DE L'ACIDE ACÉTIQUE À TRAVERS LA MEMBRANE LIQUIDE TOLUÈNE-EAU

(RÉSUMÉ)

L'Auteur a démontré dans un ouvrage antérieur [1] que la relation entre la quantité x d'acide acétique qui passe du toluène dans l'eau et le temps t, peut être exprimée, dans les conditions de cette méthode, par la formule

$$x = \frac{t}{\alpha + \beta t} \qquad (1)$$

Dans le présent ouvrage, l'Auteur expose en détail le processus des déterminations, ainsi que le calcul qui a permis de déduire les valeurs des constantes α et β.

En vue de vérifier la possibilité d'une application pratique de la formule (1), l'Auteur a étudié la diffusion de l'acide acétique du toluène dans l'eau. Les dates analytiques obtenues ont servi ensuite à calculer les valeurs des constantes α et β, suivant la méthode des plus petits carrés.

Si l'on compare les valeurs x calculées à celles qui ont été établies au cours des expériences, on constate que la formule (1) est en concordance avec les résultats des expériences (tableau No. 14). La représentation graphique (fig. 2) le démontre avec encore plus d'éloquence.

L'Auteur est à même de conclure que la pénétration de l'acide acétique à travers la membrane liquide toluène-eau s'effectue conformément à la loi de la diffusion, formulée par Fick; d'autre part, la perméabilité des membranes liquides peut être étudiée facilement et avec précision à l'aide de la méthode des gouttes.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Macovschi și C. Iordache, Comunicările Acad. R.P.R., t. I, Nr. 5, 1951, p. 409.
2. E. Alexeevski, R. Holt, A. Musakin, Kolicestvennîi analiz., Leningrad-Moscova, 1948, p. 252.
3. E. Macovschi, Bul. Științ. Acad. R.P.R., Secț. de Științe Biol., Agron., Geol., Geogr., t. III, Nr. 2, Aprilie-Mai-Iunie 1951, p. 229.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul I, 1953

STABILIREA UNUI SISTEM DE CONTROL ANALITIC PENTRU CARACTERIZAREA HEXAMETAFOSFATULUI DE SODIU

DE

OSCAR FREHDEN, SUZANA HOLCMAN şi ALEXANDRU DRĂGAN

Constatându-se că nu există un sistem complet de metode de analiză în vederea caracterizării hexametafosfatului de sodiu, s'au făcut cercetări în vederea elaborării unui astfel de sistem.

Sistemul de control elaborat cuprinde următoarele determinări:

1. Solubilitatea
2. Higroscopicitatea
3. pH-ul
4. Conţinutul în P_2O_5
5. Conţinutul în SO_4
6. Identificarea Ca (Ba), Fe, Al, Pb
7. Greutatea moleculară aparentă
8. Eficacitatea
9. Viscozitatea nămolului tratat cu hexametafosfat.

1. *Solubilitatea.* 10 g produs, fin măcinat, se disolvă în cca 1 l apă încălzită la 40°, timp de câteva minute, fără a lăsa reziduu.

In caz contrar, se dovedeşte prezenţa polimetafosfaţilor greu solubili (săruri Kurrol şi Graham), respectiv prezenţa de corpuri străine insolubile.

2. *Higroscopicitatea.* Este o probă organoleptică. La pipăit, după ce a stat un timp în aer umed, produsul devine foarte lipicios.

3. *pH-ul.* Este suficientă determinarea pH-ului cu hârtie indicator universal sau Liphan, respectiv cu scara etalonată de indicatori.

Se cere un pH de cca 6 în soluţie de 0,2%.

In cazul când produsul conţine pirofosfat, borax sau carbonat de sodiu, pH-ul este mai ridicat.

4. *Conţinutul în P_2O_5.* Pentru determinarea P_2O_5 s'a introdus o metodă rapidă de hidroliză prin topitură oxidantă, urmată de titrarea P_2O_5.

a) Cca 4 g hexametafosfat, cântărit la balanţa de precizie, se topesc împreună, la roşu închis, cu cca 10 g peroxid de sodiu într'un creuzet de fier. Când topitura este perfect limpede, desagregarea este terminată şi hexametafosfatul s'a transformat în ortofosfat. Topitura se disolvă cu precauţie într'un pahar mare, acoperit cu o sticlă de ceas, în aproximativ 400 cm^3 apă. Se filtrează printr'un filtru cutat într'un balon cotat de 1000 cm^3. După aducerea la semn şi

amestecarea soluţiei, se pipetează 3—5 cm³ într'un balon de titrare şi se titrează cu acid clorhidric $\frac{n}{10}$ în prezenţa timolftaleinei şi metiloranjului. Această primă titrare este informativă şi permite neutralizarea aproximativă a probei următoare. Lăsând un mic exces de alcalinitate liberă, se poate calcula de asemenea cantitatea potrivită pentru titrarea probei următoare.

Se ia un volum de soluţie corespunzător la cca 40 cm³ acid $\frac{n}{10}$ pentru titrare între timolftaleină şi metiloranj (100 cm³ cu pipeta). Se neutralizează cu acid clorhidric $\frac{n}{1}$ (15—20 cm³), lăsându-se o alcalinitate liberă corespunzătoare la 2—3 cm³ acid $\frac{n}{10}$. Se titrează apoi cu acid $\frac{n}{10}$ în prezenţa timolftaleinei şi metiloranjului, notându-se volumul consumat între aceşti doi indicatori.

1 cm³ HCl $\frac{n}{10}$ corespunde la 7,1 mg P_2O_5.

In lipsa timolftaleinei, se poate folosi ca indicator fenolftaleina, însă precizia titrării în acest caz este mai mică.

b) Se lucrează ca la punctul *a*, până la obţinerea soluţiei în balonul cotat de 1000 cm³.

Se pipetează 100 cm³ într'un pahar Berzelius, se acidulează cu acid clorhidric şi se precipită fosfatul de magneziu şi amoniu cu mixtură de magneziu, după metoda obişnuită.

După cca o oră se filtrează, se spală cu amoniac 1:10, apoi cu alcool de 96% până la dispariţia reacţiei amoniacale (hârtie de fenolftaleină). Filtrul cu precipitat se introduce într'un pahar conic de 300 cm³, se dispersează cu cca 100 cm³ apă şi se titrează cu HCl $\frac{n}{10}$, în prezenţa roşului de metil sau metiloranjului.

1 cm³ acid $\frac{n}{10}$ corespunde la 3,55 mg P_2O_5.

Hexametafosfatul pur are un conţinut în P_2O_5 de 69,6%.

5. *Conţinutul în SO_4.*

a) Metoda gravimetrică, prin precipitarea sulfatului de bariu.

5 — 10 g produs, cântărit la balanţa de precizie, se disolvă în cca 300 cm³ apă fierbinte, se filtrează eventual pentru separarea părţii insolubile. Se acidulează cu HCl şi se precipită sulfaţii cu clorură de bariu, în modul obişnuit. Se filtrează, se spală, se calcinează şi se cântăreşte sulfatul de bariu. Prin calcul se determină cantitatea de SO_4.

b) O metodă extrem de rapidă şi precisă se bazează pe titrarea sulfaţilor cu clorura de bariu, în prezenţa acidului rodizonic indicator până la virajul în roşu.

Acidul rodizonic cu excesul de $BaCl_2$ formează un complex de coloare roşie.

c) O metodă titrimetrică rapidă pentru dozarea sulfaţilor prin precipitare cu biclorură de benzidină şi titrare cu NaOH.

Această metodă a fost verificată de noi, în comparaţie cu metoda gravimetrică dela punctul *a*, obţinându-se rezultate concordante.

Rapiditatea acestei metode o face aplicabilă.

Prepararea soluţiei de benzidină: 20 g benzidină se amestecă bine cu 20 cm³ apă. Pasta obţinută se trece cu aproximativ 3/4 l apă într'un balon de 1 l, se adaugă 25 cm³ acid clorhidric concentrat, se aduce la semn şi se agită bine. Lichidul brun se filtrează la nevoie. Reactivul astfel preparat conţine cca $\frac{n}{10}$ exces de HCl. O soluţie neutră de biclorură de benzidină în apă nu se poate păstra, căci se hidrolizează.

Mersul analizei: aproximativ 10 g produs, cântărit la balanţa de precizie, se disolvă în apă fierbinte şi se aduce la balon cotat de 500 cm³. Se pipetează 100 cm³ într'un pahar Berzelius de aproximativ 300 cm³. Se neutralizează la hârtie de turnesol. Se aduce la fierbere,

apoi se ia flacăra şi se adaugă picătură cu picătură soluţie de biclorură de benzidină în exces, sub agitare continuă. Se agită mai departe, răcindu-se în curent de apă, până la temperatura camerei. Pentru o precizie deosebită se răceşte cu apă şi ghiaţă. Se filtrează prin filtru cantitativ şi se spală de 5—6 ori cu apă cu ghiaţă.

Filtrul cu precipitat se introduce într'un vas conic, se dispersează cu cca 100 cm^3 apă, agitându-se puternic. Se încălzeşte la 50° şi se titrează cu NaOH $\frac{n}{10}$ în prezenţa fenolftaleinei.

1 cm^3 NaOH $\frac{n}{10}$ corespunde la 4,803 mg SO_4.

Hexametafosfatul de bună calitate trebue să fie practic lipsit de sulfaţi (se admite maximum 0,5%).

6. *Identificarea Ca (Ba), Fe, Al, Pb.* Identificarea se face prin metodele uzuale, după o desagregare prealabilă a 5 g produs cu peroxid de sodiu, pentru descompunerea complecşilor metalici existenţi care împiedecă identificarea obişnuită.

! exametafosfatul de bună calitate trebue să fie practic lipsit de aceste elemente.

7. *Greutatea moleculară aparentă* este o caracteristică preţioasă a hexametafosfatului de sodiu.

Valoarea greutăţilor moleculare aparente este în funcţie de diluţia respectivă şi pentru a obţine rezultate comparative, este necesar să se lucreze mereu cu aceleaşi concentraţii, prescrise în literatură.

Prin metoda crioscopică se determină greutatea moleculară aparentă:

1) a unei soluţii de 0,333 g produs în 100 g apă

2) a unei soluţii de 0,666 g produs în 100 g apă.

Media greutăţilor moleculare aparente aflate constitue greutatea moleculară aparentă a produsului.

Hexametafosfatul de sodiu are o greutate moleculară aparentă de 250—260.

Din experienţa noastră rezultă că prezenţa unor cantităţi relativ mici de săruri străine (cca 10% sulfat de sodiu) provoacă o scădere crioscopică mare, putând duce până la greutăţi moleculare aparente de 90—100, similare celor ale polimetafosfaţilor inferiori (trimetafosfat M = 95; tetrametafosfat M = 88—91). Această constatare poate duce la o interpretare greşită a gradului de polimerizare a produsului.

8. *Eficacitatea.* Metoda analitică de determinare a eficacităţii hexametafosfatului se bazează pe proprietatea acestui produs de a trece ionii metalici (de ex., Ca) în produse neionizate, respectiv într'o formă complexă ce nu mai reacţionează.

Pentru determinare se folosesc produse organice de tipul acizilor aminopolicarbonici care au asupra ionilor metalici o acţiune asemănătoare cu a polimetafosfaţilor şi care în practică sunt cunoscuţi sub denumirile comerciale de Trilon A şi Trilon B.

Cu această problemă s'au ocupat Schwarzenbach şi colaboratorii săi, iar complecşii de calciu ai acizilor aminopolicarbonici poartă denumirea de «complecşii lui Schwarzenbach».

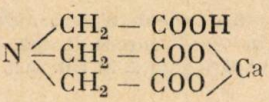
Sarea disodică a acidului nitriltriacetic (Trilon A)

$$N\begin{cases} CH_2 - COOH \\ CH_2 - COONa \\ CH_2 - COONa \end{cases}$$

prescurtat Na_2Hx

este în soluţie apoasă practic neutră (faţă de roşu metil).

Sarea de calciu corespunzătoare



prescurtat Ca Hx

care cuprinde calciul în formă complexă, neionizată, se comportă în soluţie apoasă ca un monoacid (faţă de fenolftaleină).

Dacă ionii de calciu se găsesc în soluţie apoasă sub formă de sare a unui acid anorganic (de ex. $CaCl_2$), atunci Na_2Hx reacţionează conform reacţiei:

$$\underset{\text{neutru}}{CaCl_2} + \underset{\text{neutru}}{Na_2Hx} = \underset{\text{monoacid}}{CaHx} + 2\ \underset{\text{neutru}}{NaCl}$$

Prin titrarea complexului CaHx faţă de fenolftaleină se află cantitatea de calciu ionizat din soluţie.

Deoarece reacţia merge exact în sensul arătat numai atunci când complexul Na_2Hx este dat în raport steochiometric sau în mic exces faţă de ionii Ca, mersul determinării este astfel stabilit încât să asigure un exces de cca 20% faţă de cantitatea teoretică de Na_2Hx necesară. In acest caz, excesul prezent nu dă erori peste eroarea însăşi de observare a virării.

Pentru determinarea eficacităţii hexametafosfatului, în soluţia apoasă a produsului de analizat se adaugă o cantitate cunoscută de $CaCl_2$, în exces. Restul ionilor de Ca nelegaţi de hexametafosfat sunt determinaţi apoi prin titrare cu Na_2Hx, aşa cum s'a arătat mai sus. Prin diferenţă se află cantitatea de Ca legată complex de hexametafosfatul analizat.

Interesant este faptul că prin complecşii lui Schwarzenbach se leagă toţi ionii de calciu nelegaţi de hexametafosfat sub formă complexă, respectiv nu numai cei rămaşi în soluţie, dar şi cei care au fost precipitaţi ca săruri de calciu greu solubile în apă (precipitate ce se disolvă cu Na_2Hx).

Rezultatul determinării este eficacitatea produsului exprimată în mg CaO/g.

Soluţii necesare:

A. Sarea disodică a acidului nitriltriacetic soluţie 100 g/l

81,3 g acid nitriltriacetic se neutralizează cu NaOH până la coloraţia galbenă cu roşul de metil, apoi se aduce cu apă lipsită de CO_2 la 1 l.

In lipsa reactivului pur, soluţia se prepară din Trilon A după cum urmează:

Cca 250 g produs se disolvă în 500—600 cm^3 apă distilată şi în prezenţă de roşu de metil se adaugă HCl concentrat încetul cu încetul, până la reacţia acidă. Se încălzeşte o oră la 95°, pentru eliminarea CO_2, apoi se filtrează cald. Filtratul se neutralizează cu NaOH, până la reacţia alcalină faţă de roşul de metil, dar acidă faţă de fenolftaleină. Se aduce la 1 l cu apă distilată liberă de CO_2.

Concentraţia soluţiei se controlează după cum urmează:

Se pipetează 25 cm^3 din soluţie, se neutralizează cu HCl $\frac{n}{2}$ exact, la roşu de metil. Se adaugă 50 cm^3 soluţie de $CaCl_2$ 10% neutrală faţă de fenolftaleină. Se titrează în prezenţa fenolftaleinei, până când virează dela coloarea galbenă a roşului de metil la portocaliu slab, dar net.

1 cm^3 NaOH $\frac{n}{2}$ corespunde la 0,1176 g Na_2Hx.

B. Clorură de calciu, soluție 10 g CaO/l

39,08 g $CaCl_2 6H_2O$ se dizolvă în 1 l apă distilată și se neutralizează față de fenolftaleină.

Concentrația soluției se controlează apoi prin dozarea calciului.

Mersul determinării:

a) Proba martor

Într'un balon rotund cu fund plat și gât lung, de 1 l se măsoară 800 cm^3 apă distilată, lipsită de CO_2. Se adaugă 0,5 cm^3 fenolftaleină soluție alcoolică 2% și se neutralizează cu NaOH $\frac{n}{2}$ până la coloratie slab roză, persistentă.

Cu biureta se introduc exact 50 cm^3 soluție II (sau volumul corespunzător la 50 cm^3 soluție de 10 g CaO/l, în cazul când concentrația diferă), apoi cu o altă biuretă se introduc exact 25 cm^3 soluție I (sau volumul corespunzător la 25 cm^3 soluție de 100 g/l, în cazul când concentrația diferă).

Apoi se titrează sub agitare continuă cu NaOH $\frac{n}{2}$ până la coloratie foarte slab roză, dar netă și persistentă.

Virajul se observă pe fond alb, la lumina zilei.

Consum = **a** cm^3 (teoretic 17,83).

b) Titrarea de probă

Exact 2 g din produsul de analizat se dizolvă într'un balon rotund cu fund plat și gât larg de 1 l în 800 cm^3 apă distilată, lipsită de CO_2. Se adaugă 0,5 cm^3 fenolftaleină, soluție alcoolică 2% și se neutralizează cu NaOH $\frac{n}{2}$, respectiv HCl $\frac{n}{2}$ până la coloratie roz egală cu proba martor.

Apoi cu biureta se introduc exact 50 cm^3 soluție II (aceeași mențiune ca la punctul *a*). Se agită bine și se lasă să stea 2—3 minute. Cu biureta se introduc exact 25 cm^3 soluție I (aceeași mențiune ca la punctul *a*) și se agită bine.

După cca 5 minute, se titrează, agitându-se continuu, cu NaOH $\frac{n}{2}$ până la coloratie slab roză egală cu a probei martor.

Consum = **n** cm^3.

c) Titrarea principală

Se face în același fel ca și titrarea de probă, dar în loc de 25 cm^3 soluție I se adaugă volumul din tabloul Nr. 1.

TABLOUL Nr. 1

cm NaOH $\frac{n}{2}$ la titrarea de probă (n)	cm^3 soluție I la titrarea principală
9	8,2
10	10,6
11	12,6
12	14,4
13	16,2
14	18,0
15	19,8
16	21,6
17	23,4
18	25

Consum = **b** cm^3.

Calcul:

1 cm³ NaOH $\frac{n}{2}$ corespunde la 28,04 mg CaO.

Eficacitatea mg CaO/g $= 28{,}04 \frac{a-b}{2} = 14{,}02\ (a-b)$.

Precizia metodei: $\pm$ 5,6 mg CaO/g, considerând că ambele puncte de neutralizare se observă cu o eroare de $\pm$ 0,4 cm³.

Interpretarea rezultatului:

Metoda descrisă a fost experimentată de autorii ei, asupra produselor tehnice, ca atare şi cu diferite adausuri, pentru determinarea influenţei acestora (ortofosfaţi, pirofosfaţi, carbonat de sodiu).

De aceea nu se cunoaşte cantitatea de Ca legată complex de hexametafosfatul de sodiu chimic pur.

Eficacitatea produselor se apreciază prin comparaţie cu a produselor tehnice de bună calitate de tip Calgon, pentru care literatura indică 93—94 *mg CaO/g*.

Metoda aplicată în cazul produsului străin Calgon a fost verificată de noi asupra unei serii de probe din producţia noastră industrială de hexametafosfat, precum şi asupra unei serii de probe de laborator de hexametafosfat de sodiu purificat, cu rezultate perfect concordante.

Este o metodă care se impune prin rapiditatea execuţiei, precizia şi obiectivitatea rezultatului, neinfluenţat de impurităţile prezente.

9. *Viscozitatea nămolului tratat cu hexametafosfat.* Se utilizează pâlnia Marsh, iar pentru executarea determinărilor trebue ales un nămol standard, a cărui preparare să fie stabilită de comun acord cu laboratoarele petroliere.

Un nămol obişnuit cu o viscozitate de 70—80 de secunde prezintă, după tratarea cu hexametafosfat de bună calitate, o viscozitate de 40—50 de secunde.

U ilizându-se un nămol standard, eficacitatea hexametafosfatului se exprimă prin procentul de produs necesar pentru a provoca o scădere stabilită a viscozităţii.

Intru cât până în prezent în literatura de specialitate nu se găseşte publicat un sistem complet de metode de analiză a hexametafosfatului de sodiu, în vederea caracterizării şi aprecierii produsului, am socotit utilă publicarea acestei comunicări.

Laboratorul de control ICECHIM — *Uzina Dudeşti, Laboratorul Comisiei de Standardizare, Bucureşti, şi Laboratorul Rafinăriei Nr. 2, Ploeşti.*

АНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕКСАМЕТОФОСФАТА НАТРИЯ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Была разработана существующая система анализа для характеристики гексаметофосфата натрия, охватывающая растворимость, гигроскопичность, pH, содержание P_2O_5 и SO_4, идентификацию элементов Ca(Ba),

Fe, Al, Pb, кажущийся молекулярный вес, эффективность, вязкость обрабатываемой грязи гексаметофосфатом.

Эти данные были уточнены и получены некоторые улучшения, пополняющие систему анализа, описанную в литературе.

ÉTABLISSEMENT D'UN SYSTÈME DE CONTRÔLE ANALYTIQUE POUR CARACTÉRISER L'HEXAMÉTAPHOSPHATE DE SODIUM

(RÉSUMÉ)

Les Auteurs ont cherché à compléter le système actuel d'analyses servant à caractériser l'hexamétaphosphate de sodium.

Ce système détermine la solubilité, l'hygroscopicité, le pH, la teneur en P_2O_5 et SO_4, l'identité des éléments Ca (Ba), Fe, Al, Pb, le poids moléculaire apparent, l'efficacité et la viscosité des boues traitées à l'hexamétaphosphate.

Les Auteurs ont mis au point ces données, y apportant certaines améliorations. Elles sont destinées à compléter le système d'analyse déjà connu dans la littérature de spécialité.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul I, 1953

O NOUĂ METODĂ GRAVIMETRICĂ PENTRU DOZAREA MERCURULUI, CA ELEMENT

DE

S. COSMA

Mercurul se dozează gravimetric, precipitându-se fie sub forma unui compus insolubil, fie ca element. In cazul din urmă, precipitarea se face cu ajutorul unor metale, al căror potenţial este inferior aceluia al mercurului, cum sunt: fierul (1), zincul (2), cuprul (3), hidrogenul (4) sau cu ajutorul unor reducători organici, ca: $SnCl_2$ în mediu acid (5) şi PO_2H_3 n/2 la cald (6) etc.

Din compuşii săi organo-mercurici, mercurul poate fi dozat ca element, prin combustia compusului în prezenţa oxidului de calciu şi culegerea distilatului (7). In sfârşit, amintim şi metoda electrolitică, în care caz se folosesc electrozii de aur sau de platină (8).

Incă din 1919, A. Gutbier şi G. L. Weise (9) au constatat că aldehida formică în soluţie alcalină reduce sărurile de mercur până la element, dar din literatura de specialitate nu rezultă dacă această reducere a sărurilor de mercur este cantitativă.

Pornind de aici, am ajuns la stabilirea unei metode gravimetrice noi de dozare a mercurului din combinaţiile sale anorganice sau organice, simple sau complexe. Este de notat că în cazul sărurilor complexe, metoda prezintă avantajul de a nu necesita desagregarea prealabilă a complexului, evitându-se astfel atât pierderea de timp cât şi eventualele pierderi de substanţă care se pot ivi în cursul desagregării (10). Agentul reducător este formaldehida, care rezultă prin descompunerea urotropinei în mediu puternic alcalin, chiar în timpul reacţiei.

Pentru reuşita precipitării mercurului, este necesar ca soluţia de hidroxid de sodiu să aibă o anumită concentraţie, iar soluţia din care se dozează elementul să fie în prealabil acidulată, preferabil cu acid clorhidric, pentru ca prin alcalinizare să se formeze clorura de sodiu, care înlesneşte aglomerarea mercurului coloidal şi sedimentarea lui.

Se procedează în modul următor: compusul de analizat se disolvă în apă caldă şi se acidulează cu acid clorhidric. Se adaugă urotropina solidă, care se disolvă şi se tratează apoi cu soluţie de hidroxid de sodiu în concentraţie de 20%, agitându-se puternic. După sedimentarea mercurului, se filtrează printr'un creuzet filtrant, se spală cu apă călduţă, cu alcool şi cu eter etilic, se usucă într'un exicator la trompă de vid şi se cântăreşte (10).

Dacă se foloseşte clorura mercurică în soluţie neutră, mercurul se combină lesne cu urotropina, dând complexul Hg_2Cl_4Urtp (11), un precipitat alb, greu solubil în apă, dar care se disolvă cu uşurinţă într'o soluţie caldă concentrată de acid clorhidric, formând cationul Hg_2Cl_3Urtp (12). Este probabil că şi alături de alţi anioni (azotic, sulfuric, acetic, benzoic, 5 - amino-salicilic etc.), mercurul să formeze în mediu puternic clorhidric, complexul amintit, complex care rămâne în soluţie. Dacă se adaugă apoi hidroxidul de sodiu 20%, acesta neutralizează mai întâi excesul de acid clorhidric, iar apoi scoate clorul din complex, formându-se ca produs intermediar baza complexă corespunzătoare nestabilă. Alături de aldehidă din urotropină se formează şi amoniac, care se degajă în timpul reacţiei.

Dacă avem de dozat mercur din combinaţii insolubile în apă, acestea se solubilizează la cald în acid clorhidric concentrat sau într'un amestec cald de trei părţi acid clorhidric concentrat şi o parte acid azotic concentrat (azotaţii mercuros şi mercuric) sau în soluţii calde de clorură de sodiu (benzoaţii şi unii complecşi mercurici).

Tehnica dozării

Într'un pahar Berzelius de 100 cm^3, care conţine 40—50 cm^3 soluţie caldă de sare de mercur corespunzând unei cantităţi de aproximativ 0,01 g — 0,08 g mercur elementar, se mai adaugă 2 — 3 cm^3 acid clorhidric concentrat şi 1 g urotropină solidă, agitându-se până la disolvarea acesteia. Dacă eventual se formează un precipitat, acesta se disolvă adăugând acid clorhidric în exces. Se adaugă apoi hidroxid de sodiu rece 20%, porţiune cu porţiune, agitându-se puternic după fiecare adaus, până când precipitatul format nu se mai disolvă, iar soluţia devine turbure şi gălbuie. In acest moment, se mai adaugă încă hidroxid de sodiu şi se agită incontinuu, până când soluţia devine cenuşie şi se simte un miros puternic de amoniac. Se mai agită puternic câtva timp şi se lasă apoi soluţia să se răcească, în care timp, aceasta, sau se limpezeşte, elementul în stare de suspensie sedimentându-se, sau rămâne puţin turbure dacă a fost prea concentrată sau prea diluată în sare de mercur, fapt care nu împiedecă filtrarea imediată. Volumul final al soluţiei trebue să fie de aproximativ 80—100 cm^3, adică se adaugă 25—45 cm^3 de hidroxid. După răcire, se decantează lichidul într'un creuzet filtrant A_1, A_3 sau B_2, se aduce precipitatul — cantitativ — în creuzet, cu apă distilată şi se spală cu apă călduţă până ce nu mai identificăm clorul în apa de spălare. Pentru aceasta, este suficient să umplem succesiv creuzetul cu apa de 5—6 ori. Se spală apoi cu alcool, cu eter etilic şi se usucă într'un exicator la trompa de vid, 10—15 minute, până la greutatea constantă.

Procentele de mercur se calculează conform formulei

$$Hg\% = \frac{p.100}{s},$$

unde p este greutatea precipitatului în grame, iar s greutatea în grame a substanţei din care se dozează elementul. In tabloul Nr. 1 dăm rezultatele analizelor făcute, folosind metoda arătată.

Examinând rezultatele analizelor din tabloul Nr. 1, constatăm că diferenţele dintre valorile teoretice şi cele găsite sunt destul de mici; prin urmare şi erorile experimentale, raportate la suta de grame de element, sunt mici şi cuprinse între limitele admise. Variaţia numărului acestor erori, în funcţie de valoarea lor numerică, urmează în mod satisfăcător curba repartiţiei ideale a erorilor.

Erorile în plus se datoresc micilor cantităţi de clorură de sodiu pe care precipitatul le mai conţine, dacă spălarea nu a fost suficientă. In acest caz, se repetă spălarea până la greutatea constantă.

Apa de spălare nu trebue să fie fierbinte, deoarece tensiunea de vapori a mercurului, deja la temperatura de 20°C, este de 0,00133 mm, pentru starea lichidă (14); starea în care se dozează, fiind cea solidă — un praf cenuşiu — această tensiune este mult mai mică şi nu influenţează rezultatele analizei. Numai dacă precipitatul se ţine peste 24 de ore în vid, se constată pierderi de aproximativ 0,2 mg la 0,01—0,08 g de precipitat.

TABLOUL Nr. 1

Dozarea mercurului ca element

Nr. crt.	Substanţa în grame	Hg precipitor în grame	Hg % găsit	Hg % calculat	Diferenţa	Combinaţia de Hg
1	0,0424	0,0314	74,06	73,88	+0,18	$HgCl_2$
2	0,0835	0,0618	74,01	73,88	+0,13	
3	0,0650	0,0480	73,85	73,88	−0,03	
4	0,0446	0,0330	73,99	73,88	+0,11	
5	0,0417	0,0308	73,86	73,88	−0,02	
6	0,0474	0,0350	73,50	73,88	−0,38	
7	0,0386	0,0285	73,83	73,88	−0,05	
8	0,0186	0,0137	73,66	73,88	−0,22	
9	0,0702	0,0518	73,79	73,88	−0,09	
10	0,0610	0,0451	73,94	73,88	+0,06	
11	0,0553	0,0512	92,59	92,61	−0,02	HgO
12	0,0277	0,0257	92,78	92,61	+0,17	
13	0,0422	0,0275	65,17	65,54	−0,37	Hg
14	0,0776	0,0506	65,20	65,54	−0,34	
15	0,1604	0,1150	71,70	71,49	+0,21	$(NO_3)_2\ Hg_2+2H_2O$
16	0,1152	0,0821	71,27	71,49	−0,22	
17	0,0669	0,0478	71,45	71,49	−0,04	
18	0,0555	0,0397	71,53	71,49	+0,04	
19	0,0774	0,0598	77,26	77,28	−0,02	$(CH_3COO)_2Hg_2$
20	0,0688	0,0531	77,18	77,28	−0,10	
21	0,0649	0,0514	79,20	79,42	−0,22	$(CN)_2Hg$
22	0,0540	0,0429	79,45	79,42	+0,03	
23	0,0453	0,0360	79,47	79,42	+0,05	
24	0,0575	0,0458	79,65	79,42	+0,23	
25	0,1110	0,0879	79,19	79,42	−0,23	
26	0,0214	0,0097	45,33	45,33	0,00	$(C_6H_5COO)_2Hg$
27	0,0201	0,0091	45,27	45,33	−0,06	
28	0,0994	0,0266	26,76	26,59	+0,17	$(C_6H_4OHCOO)_2\ Hg$
29	0,1028	0,0276	26,85	26,59	+0,26	$+ 2\ (CH_2)_6N_4$ (13)
30	1 cm³	0,0360			0,00	Mercurit*
31	1 cm³	0,0360			0,00	

* Sub acest nume se găseşte în comerţ, conţinând 0,0360 g Hg/ cm³ de soluţie, şi este sarea de sodiu a acidului metoxi-teofilin-mercuri-propil-ftal-amidic.

In exicatoare cu atmosferă obişnuită de aer, nu se constată aceste pierderi nici după 24 de ore. Uneori, o parte din precipitat, după mai mult timp de şedere, trece în starea obişnuită a mercurului — cea lichidă.

Combinaţiile mercurului, insolubile în apă, se solubilizează fie cu acid clorhidric concentrat (unii complecşi), fie într'un amestec de 3 cm³ acid clorhidric concentrat şi 1 cm³ acid azotic concentrat, încălzind uşor (combinaţiile mercuroase), fie într'o soluţie de clorură de sodiu (benzoaţii, unii complecşi). Totuşi, este preferabil amestecul de acid clorhidric şi azotic (în locul clorurii de sodiu), deoarece, în unele cazuri compusul mercuric formează cu clorura de sodiu complecşi

solubili, extrem de stabili, pe care reducătorul nu-i mai reduce cantitativ, în condițiile în care am lucrat. Astfel este salicilatul de mercur, insolubil în apă, dar solubil în soluție de clorură de sodiu și pe care reactivul nu-l reduce.

La fel, cianura de mercur, care este solubilă în apă, dar practic nedisociată, este cantitativ redusă dacă inițial se tratează la cald cu amestecul celor doi acizi, trecând-o în clorură.

De asemenea am dozat mercurul din complexul amintit $Hg_2Cl_4(CH_2)_6N_4$, care se obține din $HgCl_2$, tratată cu o soluție de urotropină, în mediu neutru, care se disolvă în acid clorhidric concentrat. Acest complex este identic cu cel sintetizat de Ed. Schmitz (11), ceea ce rezultă din datele analitice:

Analiza pentru Hg%, vezi probele cu Nr. 13 și 14.

Dozarea azotului: S = 0,006614 g; V = 0,505 cm³;

T°C = 29; H — b mm/Hg = 754; N% găsit = 8,39; N% calculat = 8,20; (micro Dumas-Pregl).

TABLOUL Nr. 2

Dozarea Hg ca HgS

Nr. crt.	S.g.	P.g.	Hg% găsit	Hg% calculat	Observații
1	0,0588	0,0181	26,54	26,59	Sinteza I
2	0,0435	0,0133	26,36	26,59	Sinteza I
3	0,0947	0,0294	26,77	26,59	Sinteza II

TABLOUL Nr. 3

Dozarea azotului (micro Dumas-Pregl)

Nr. crt.	S.g.	V. cm³	H—b mm/Hg	T C	N% găsit	N% calculat	Observații
1	0,004722	0,62	757,0	18	15,04	14,86	Sinteza I
2	0,001579	0,21	751,0	18,5	15,07	14,86	Sinteza II
3	0,003270	0,42	755,5	17	14,79	14,86	Sinteza II

In sfârșit, am dozat mercurul din complexul $(C_6H_4OH.COO)_2Hg\ [(CH_2)_6N_4]$ pe care l-am sintetizat și din acetatul mercuric.

Acest complex a fost sintetizat de R. Ripan și S. Cosma, plecând dela azotatul mercuros.

Același complex l-am obținut după metoda următoare:

Se disolvă 1 g de acetat mercuric în minimum de volum de apă caldă, 3 — 5 cm³, la care se adaugă câteva picături de acid acetic, pentru a obține o soluție clară. La această soluție se adaugă o soluție de 2,5 g urotropină în 6—7 cm³ de apă caldă, amestecată cu 1 g de acid salicilic în 2—3 cm³ alcool etilic cald. Se agită până ce se formează un precipitat alb, se lasă să se răcească, se filtrează la trompa de vid, se spală cu apă și se usucă pe o placă de porțelan poros, la aer. Datele analitice din tabloul Nr. 2 conduc la formula amintită și deci la identitatea cu complexul sintetizat, folosind azotatul mercuros. Dacă se lucrează la rece, complexul se obține sub forma unor cristale, ca acele, perfect transparente când sunt privite la microscop.

Am făcut dozarea mercurului folosind și metoda expusă de noi.

Rezultatele sunt date în tabloul Nr. 1, analizele cu Nr. de ordine 28 și 29. Rezultatele ambelor metode sunt concordante.

De asemenea, mercurul poate fi dozat din combinațiile în care elementul este legat cu o valență de un radical hidrocarbonat, aciclic, ca în mercurit (analizele cu Nr. de ordine 30 și 31).

Noua metodă nu mai implică o prealabilă mineralizare, este deci mai rapidă față de toate celelalte metode similare de dozare a mercurului ca element și cel puțin tot atât de exactă ca și metoda de dozare sub forma de HgS, deoarece în soluția mumă, din care s'a dozat elementul, nu se mai poate identifica mercurul cu reactivul caracteristic, hidrogenul sulfurat.

Metoda permite de a doza și cantități mai mici de element, dar în acest caz trebue așteptat până ce suspensiile de mercur sedimentează complet (2—3 ore).

Pentru filtrare se folosesc creuzetele filtrante A_1, A_3, B_2 din porțelan poros. Deși soluția de filtrat este încă alcalină, nu am constatat erori, datorită unui eventual atac al silicei de către hidroxidul de sodiu, filtrarea făcându-se repede — la rece — iar volumul de lichid ce filtrează este relativ mic (80—100 cm^3).

Deși elementul, în unele combinații, reprezintă un procent mare, între 60% și 90%, noua metodă convine suficient și pentru astfel de dozări.

Laboratorul de Chimie Generală și Biologică,
Institutul Medico-Farmaceutic, Timișoara.

НОВЫЙ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ДОЗИРОВКИ РТУТИ КАК ЭЛЕМЕНТА.

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Соли ртути легко восстанавливаются при помощи некоторых восстановителей; на этом свойстве основаны различные методы дозировки ртути как элемента.

Описывается новый метод гравиметрической дозировки ртути как элемента: теплый раствор 25—45 мл ртутной соли окисляют при помощи 2—3 мл концентрированной хлористоводородной кислоты; добавляют 1 г уротропина в твердом виде и затем, после того что он растворится, добавляют понемногу 20—40 мл 20% гидроокиси натрия, сильно взбалтывая, пока раствор не помутнеет и не приобретет пепельного цвета вследствие отделения элемента. Через некоторое время ртуть осаждается в виде пепельного осадка. После охлаждения фильтруют через фильтрующий тигель и повторно промывают теплой водой, до тех пор, пока хлор более не обнаруживается в промывной воде. Затем промывают спиртом и эфиром, высушивают в вакуумном эксикаторе до тех пор, пока не будет достигнут постоянный вес.

Процент ртути вычисляется согласно формуле

$$Hg^0/_0 = \frac{p.100}{s},$$

где p = вес осадка в граммах, S = вес исследуемого вещества в граммах.

Нерастворимые в воде соли *Hg* растворяются в концентрированной хлористоводородной кислоте или в теплой смеси 3 частей концентрированной хлористоводородной кислоты и 1 части концентрированной азотной кислоты или в теплых растворах хлористого натрия. Указанный метод так же точен, как и метод дозировки ртути в виде HgS, так как в маточном растворе элемент уже не обнаруживается при помощи H_2S. Метод применяют и в случае комплексных соединений ртути, не прибегая к их ионизации.

Результаты анализов представлены в таблицах, сопровождающих румынский текст.

UNE NOUVELLE MÉTHODE DE DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DU MERCURE SOUS FORME D'ÉLÉMENT

(RÉSUMÉ)

Les sels de mercure se réduisent facilement à l'aide de certains réducteurs; les diverses méthodes de dosage du mercure sous forme d'élément s'appuient sur cette propriété.

Dans la Note présente l'Auteur décrit une nouvelle méthode de dosage gravimétrique du mercure sous forme d'élément : une solution chaude de sel de mercure (25—45 cm^3) est acidulée à l'aide de 2—3 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré; on y ajoute 1 gramme d'urotropine solide et, après dissolution, 20—40 cm^3 d'hydroxyde de sodium 20%, par petites quantités; on agite fortement la solution jusqu'à ce qu'elle devienne trouble et grise, à la suite de la séparation de l'élément. Au bout d'un certain temps, le mercure précipite sous forme de sédiment gris. Après refroidissement, on filtre à l'aide d'un creuset filtrant et on lave à plusieurs reprises à l'eau tiède jusqu'à ce qu'on ne puisse plus établir de chlore dans l'eau de lavage. Ensuite, on lave à l'eau et à l'éther, on sèche dans le dessiccateur à vide jusqu'à ce que le poids constant s'établisse.

Le pourcentage du mercure est calculé d'après la formule:

$$\text{Hg } \% = \frac{p.\ 100}{s}$$

où p = le poids du précipité, en grammes, s = le poids de la substance analysée, en grammes.

Les sels de Hg insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide chlorhydrique concentré ou dans un mélange chaud de trois parties d'acide chlorhydrique concentré pour une partie d'acide nitrique concentré, soit dans des solutions chaudes de chlorure de sodium. Cette méthode est tout aussi précise que celle du dosage du mercure sous forme de HgS, puisque dans l'eau mère on ne peut plus identifier l'élément à l'aide de l'H_2S. La méthode peut s'appliquer de même dans le cas de composés complexes de mercure sans qu'il soit nécessaire de les réduire à la forme ionisée.

Les résultats des analyses sont exposés dans les tableaux qui accompagnent le texte roumain.

BIBLIOGRAFIE

1. S. P. de Rubies, An. Fiz. Chim., 1918, Nr. 16, p. 661.
2. M. François, C.r., 1918, Nr. 166, p. 950.
3. G. Gordon, Analyst, 1920, Nr. 45, p. 41.
4. H. Ter Meulen et J. Helsingo, *Nouvelles méthodes d'analyse organique.* Paris, 1932.
5. C. Ducini, Gazz. Chim., 1913, Nr. 43, p. 693.
6. L. Moser u. M. Niessner, Z. anal. Chem., 1923, Nr. 63, p. 240.
7. E. Marsch a. L. Lie, Analyst, 1917, Nr. 42, p. 84.
8. A. De Meeus, Bull. Soc. Chim. Belgique, 1922, Nr. 31, p. 302.
9. A. Gutbier u. G. L. Weise, Kolloid Z., 1919, Nr. 25, p. 97.
10. F. P. Treadwell, *Chimie analytique.* Paris 1936, p. 159.
11. Ed. Schmitz, Chem. Zbl., 1910, v. II, p. 73.
12. Chandra Rey a. Nitratan Dhar, Chem. Zbl., 1916, Nr. 1, p. 1913.
13. R. Ripan et S. Cosma, Ann. Soc. de l'Univ. Jassy, 1943, t. XXIX, p. 60.
14. F. P. Treadwell, *Chimie analytique.* Paris, 1934, t. II, p. 164.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul I, 1953

CONTRIBUŢII LA STUDIUL UTILIZĂRII GUDROANELOR CREZOLICE ÎN AGRICULTURĂ

DE

IOAN V. NICOLESCU, M. KLANG, CARMEN LERESCU
şi ELVIRA MANOLE

In această Notă preliminară prezentăm o serie de încercări asupra folosirii fracţiunilor crezolice rezultate în operaţia de semicarbonizaţie a cărbunelui (Petrila), a crezolilor dela rafinarea petrolului lampant şi a gudronului crezolic dela distilarea uscată a lemnului, ca materii prime, pentru producerea unor preparate antimălurice.

Literatura de specialitate descrie o serie de preparate, cu o acţiune antimălurică puternică, obţinute sub formă de săruri de mercur, plecând dela crezoli şi fenoli. In general, aceste substanţe corespund formulei generale R-Hg-X, unde R = crezol, fenol, naftol şi X = halogen, acetoxi, cian etc.

Astfel, cian-mercur-para-crezolul HO $C_6H_3CH_3HgCN$, sub forma sării de sodiu sau de potasiu, intră în compoziţia preparatului denumit Germisan sau Tutan, oxi-fenil-clor-mercurul C_6H_3ClOH HgOH sau sulfatul de oxi-clor-fenil-mercur $(C_6H_3Cl.OH.Hg)_2SO_4$, formează combinaţia activă din compoziţia preparatului Uspulum.

Un rol important se acordă acestor combinaţii, în cercetările lui S. Nesmeianov şi ale colaboratorilor săi care au sintetizat substanţe de tipul para-aceto-mercur-crezol, cian-mercur-fenol, sau combinaţii din seria grasă de tipul clorurii de di-etil-mercur, sau combinaţii ale di-etil-mercurului cu fenoli (1).

De asemenea, I. Focşeneanu, A. Săvulescu, S. Petraşcu şi A. Hulea (2) au studiat combinaţiile acetoxi-mercur-p-crezol, acetatul-β-naftol-mercuric şi clorurile de p-fenol-mercur şi β-naftol-mercurică. Toate aceste combinaţii au arătat o eficacitate foarte bună la probele de laborator câmp.

Doza de întrebuinţare a acestor produşi este de 1—3% mercur metalic, stabilindu-se că în general procentul de mercur dintr'o combinaţie nu este în raport direct cu activitatea ei fungicidă. De exemplu, preparatul NUIF 1, o soluţie apoasă de etil mercur, s'a dovedit a fi eficace în tratamentul mălurei la grâu, orz, ovăz, mei, chiar în concentraţie de 1/30.000.

In cazul combinaţiilor fenolice sau crezolice, doza minimă este însă de 1% Hg.

Din cercetările lui Gassner rezultă că proprietăţile fungicide ale substanţelor descresc odată cu creşterea greutăţii moleculare a compusului şi că există o legătură strânsă între solubilitatea unei combinaţii organo-mercurice şi activitatea ei fungicidă.

După cum am văzut, pentru toate substanţele fenol- şi crezol-mercurice preparate, s'au folosit ca materie primă fenoli şi crezoli puri. In aceste substanţe, Hg este legat direct de nucleul benzenic sau naftenic.

S'a plecat dela ipoteza utilizării, în prepararea acestor combinaţii, a amestecurilor de crezoli (o, m, p) aşa cum rezultă din fracţionarea gudronului dela carbonizaţie, sau dela rafinarea fracţiunilor medii de petrol.

In acest scop, s'a urmărit problema din următoarele puncte de vedere: 1) Dacă poziţia grupării metalice în nucleul fenolic influenţează sau nu acţiunea fungicidă. Pentru aceasta am făcut preparate cu o-m- şi p-crezoli puri (Merck), care au fost apoi încercate pe probe biologice de laborator. 2) S'a căutat situarea, la început, în cazul cel mai nefavorabil şi anume preparând substanţe de tipul R-O-Hg-O-R, care au o activitate fungicidă redusă. Dacă în această ipoteză, fracţiunile utilizate vor da indicaţii pozitive, înseamnă că acţiunea fungicidă va creşte mult, atunci când se vor prepara substanţe de tipul celor descrise în literatură şi cunoscute ca atare. 3) S'a urmărit şi acţiunea fungicidă a unor derivaţi policloruraţi ai fenolului şi crezolilor.

Prima grupă de combinaţii încercate sunt cele obţinute prin reacţia dintre fenolat, o-m-p-crezolat de sodiu şi acetat de mercur, plecând dela substanţele iniţiale în stare pură.

Mercurul total s'a dozat după metoda indicată de Gh. Spacu şi G. Suciu (3) sub formă de combinaţie complexă cu etilen-di-amina.

Probele biologice s'au efectuat în laboratorul Secţiunii de Fitopatologie din I.C.A.R., pe specia de mălură *Tilletia foetens*, folosindu-se metoda lui Gassner modificată de A. Săvulescu şi A. Hulea (4).

Preparatele fiind insolubile, s'au încercat numai pe cale uscată, iar ca diluant s'a utilizat talcul.

Pentru încercările biologice, materialul activ a fost preparat după următoarele formule: pentru compuşii cu mercur, 3% substanţă activă, 1% ulei mineral, 96% talc; pentru compuşii cloruraţi şi fără mercur, 15% substanţă activă, 2% ulei mineral, 85% talc. Uleiul mineral întrebuinţat dă o adezivitate mai bună substanţei active, faţă de diluant. Pentru fiecare probă s'au folosit câte 0,2 g spori de mălură. Doza tratamentului, calculată pentru 100 kg grâu, a fost de 200 g material, preparat după una din formulele de mai sus.

Aprecierea activităţii fungicide a substanţelor se face comparativ cu un martor. In cazul nostru, s'a întrebuinţat drept martor preparatul original Ceretan. După stabilirea procentelor de spori, germinaţi şi negerminaţi, cu ajutorul microscopului binocular, se stabileşte un anumit raport, comparativ cu proba martor, care apoi se transformă în calificative convenţionale astfel: un produs este foarte bun, atunci când acest raport este egal cu 1/20 (notaţia noastră ++++); este bun, când raportul este de 1/10 (notaţia noastră +++); satisfăcător, când este de 1/5 (notaţia noastră ++) şi la limită, când acest raport este egal cu 1/4 (notaţia noastră +). Probele care arată un raport sub 1/4 au fost notate cu minus (—).

In tablourile Nr. 1 şi Nr. 2 s'au trecut unele caracteristici ale substanţelor mercurice şi clorurate obţinute cu fenoli şi crezoli puri, odată cu rezultatele probelor biologice.

Procentul de Hg la % pentru substanţele preparate indică o diferenţă în plus de 4—5 % faţă de cantitatea de Hg calculată teoretic. Aceasta din cauză că, în timpul reacţiei, se formează şi cantităţi mici de HgO. Calculându-se această diferenţă per doză de tratament biologic, rezultă o cantitate în plus de 0,09—0,11% Hg sub formă de HgO, ceea ce nu influenţează rezultatele.

TABLOUL Nr. 1

Nr. crt.	Denumirea produsului (combinaţie activă)	Punct de topire sau de descompunere °C	Hg°/₀ substanţă activă	Hg°/₀ doză tratament	Proba biologică de laborator	Doza tratamentului a 100 kg sămânţă în g
1	Di (fenolat) Hg	287	57,2	1,8	+	200
2	o-di (crezolat) Hg	295	53,0	1,7	++	200
3	m-di (crezolat) Hg	275	52,8	1,7	++	200
4	p-di (crezolat) Hg	250	53,3	1,7	+++	200

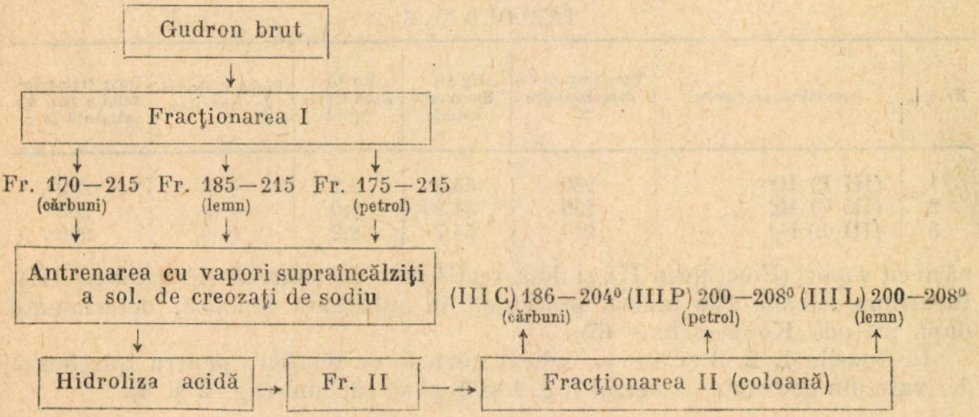
Examinând datele din aceste tablouri, putem face următoarele observaţii: introducerea catenei metilice în nucleul fenolic măreşte activitatea fungicidă a sărurilor de Hg respective, acelaşi efect obţinându-se şi prin introducerea clorului cu formarea derivatului triclorurat. Poziţia grupării metilice în nucleu influenţează de asemenea acţiunea antimălurică, dar activitatea cea mai bună se obţine pentru produsul mercuric derivat din p-crezol.

TABLOUL Nr. 2

Nr. crt.	Denumirea produsului (combinaţie activă)	Punct de topire sau de descompunere °C	Hg°/₀ substanţă activă	Cl °/₀ în substanţă activă	Hg°/₀ doză tratament	Proba biologică de laborator	Doza tratamentului 100 kg sămânţă în g
1	Triclorfenol	68	—	53	—	+	200
2	bi(triclorfenolat)Hg	—	33	36,2	1,8	++	200

S'au preparat şi combinaţiile de acelaşi tip, în care mercurul a fost înlocuit cu cupru. Toate aceste preparate au dat rezultate negative la probele biologice.

Constatând deci că aceste combinaţii (crezol-mercurice) de forma R-O-Hg-O-R, preparate cu substanţe pure, prezintă o activitate fungicidă satisfăcătoare, s'a încercat, în continuare, să se prepare aceleaşi combinaţii, dar de data aceasta din fracţiuni concentrate de crezoli, obţinute prin distilarea fracţionată a gudroanelor dela semicarbonizaţia cărbunelui, dela distilarea uscată a lemnului şi din gudronul crezolic separat din fracţiunile medii de ţiţei. Toate aceste gudroane fenol-crezolice au fost prelucrate după schema de mai jos:



Ia tablourile Nr. 3, Nr. 4 şi Nr. 5 s'au trecut randamentele de distilare pentru produsul iniţial (Fracţiunea I), pentru fracţiunile rezultate în urma antre-

TABLOUL Nr. 3

Gudron crezolic din petrol

Fracţiunea	D_{20}^{0}	n_D^{20}	Distilaţie Engler vol°/₀					Substanţă fenolică °/₀
			—200°C	200—205°C	205—208°C	208—210°C	210—215°C	
			cm³	cm³	cm³	cm³	cm³	
I	1,055	—	5	10	10	15	25	—
II	1,020	1,5355	5	25	25	20	15	90
III	1,020	1,5265	5	45	15	15,0	10	96,2

TABLOUL Nr. 4

Gudron dela distilarea lemnului

(Marginea-Reşiţa)

Fracţiunea	D_{20}^{0}	n_D^{20}	Distilaţie Engler vol °/₀					Substanţă fenolică °/₀
			—200°C	200—205°C	205—208°C	208—210°C	210—215°C	
			cm³	cm³	cm³	cm³	cm³	
I	1,125	—	30	10	5	50	10	—
II	1,100	1,4965	30	20	15	10	15	—
III	1,100	1,5045	45	30	15	—	—	61,4

TABLOUL Nr. 5

Gudron dela semicarbonizaţie, Petrila

Fracţiunea	D_{20}^{0}	n_D^{20}	Distilaţie Engler vol °/₀					Substanţă fenolică °/₀
			—178°C	178—182°C	182—193°C	193—203°C	203—215°C	
			cm³	cm³	cm³	cm³	cm³	
I	0,920	—	35	5	15	14	8	—
			—	—186	186-204°C	204-215°C	—	
III	1,040	1,5380	—	20	65	10	—	96,5

TABLOUL Nr. 6

Nr. crt.	Denumirea produsului	Temperatura de descompunere °C	Hg °/₀ Substanţă activă	Hg °/₀ Doză tratament	Proba biologică de laborator	Doza tratamentului a 100 kg sămânţă în g
1	(III P) Hg	250	55,0	2,2	++	200
2	(III C) Hg	260	54,20	2,0	++	200
3	(III L) Hg	210	54,7	2,2	(—)	200

nării cu vapori (Fracţiunea II), şi după rectificarea la coloană (Fracţiunea III). In ultima coloană s'au indicat procentele în substanţă fenolică, determinate după metoda Kopperscharr (5).

In figurile 1, 2, 3 şi 4 s'au indicat curbele de distilare pentru fracţiunile derivate din gudronul de petrol (fig. 1 şi 3) şi de cărbuni (fig. 2 şi 4).

Din curbele indicate în aceste figuri se constată că se obţin fracţiuni crezolice destul de omogene prin operaţiile simple care s'au făcut conform cu schema de prelucrare.

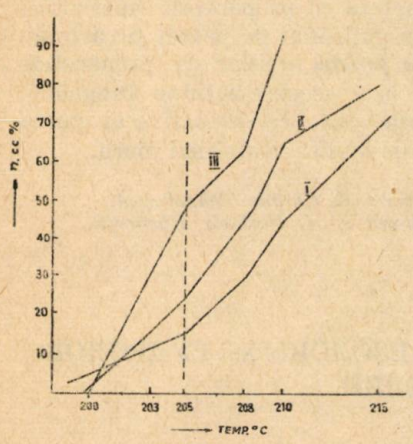


Fig. 1

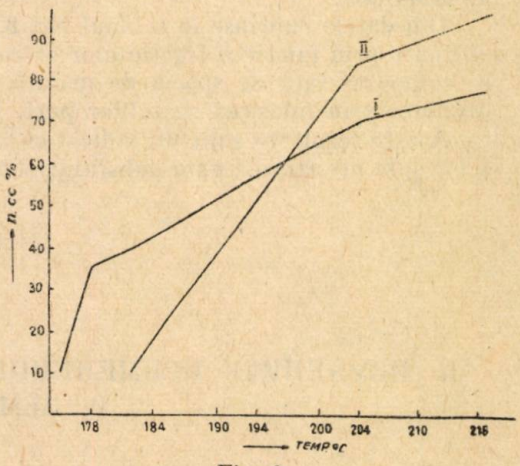


Fig. 2

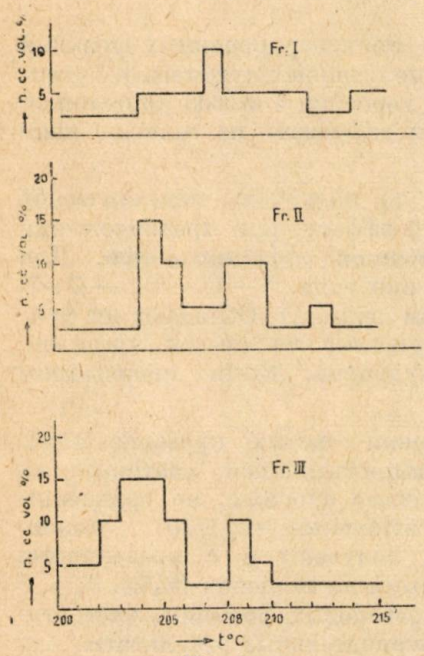


Fig. 3

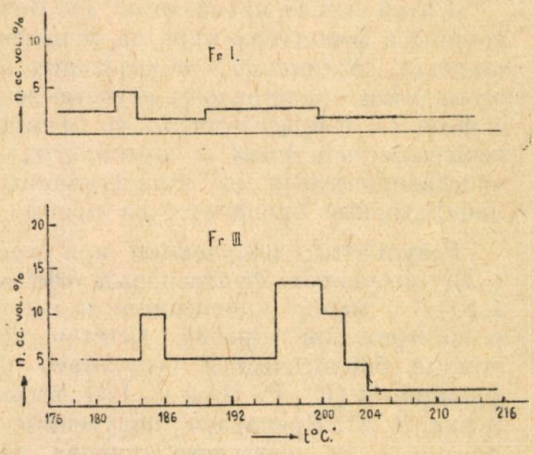


Fig. 4

Cu fracţiunile Nr. III din gudroanele crezolice de petrol (III P), cărbuni (III C) şi lemn (III L) s'au preparat sărurile corespunzătoare de mercur, după aceeaşi metodă ca şi în cazul crezolilor puri. Cu aceste preparate s'au făcut probele biologice de laborator. Rezultatele obţinute sunt trecute în tabloul Nr. 6.

Randamentul în substanţă activă este de 60—70% faţă de fracţiunea utilizată. Odată cu formarea combinaţiei solide de Hg, se mai obţine şi un produs uleios, format probabil din restul de hidrocarburi şi din xilenolii care se găsesc în fracţiune.

Din datele cuprinse în tabloul Nr. 6, se constată că preparatele mercurice, obţinute prin folosirea fracţiunilor crezolice din gudronul de petrol şi cărbuni, se comportă faţă de specia de mălură *Tilletia foetens* similar cu preparatele obţinute prin folosirea crezolilor puri. Ele au deci aceeaşi acţiune fungicidă.

Aceste rezultate sunt un indiciu că fracţiunile crezolice respective ar putea servi şi la prepararea unor substanţe fungicide de o eficacitate mai mare.

Laboratorul de Chimie Tehnologică,
Universitatea «C. I. Parhon», Bucureşti.

К ИЗУЧЕНИЮ ПРИМЕНЕНИЯ КРЕЗОЛОВЫХ ГУДРОНОВ В ЗЕМЛЕДЕЛИИ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Изучается возможность использования концентрированных фракций крезолов, экстрагированных из гудронов, полученных путем полуобугливания, дестилляции дерева или перегонки керосина с целью приготовления продуктов, обладающих фунгисидным действием на головню пшеницы *Tilletia foetens*.

С этой целью проследили: 1) Влияет ли положение металлической группы в фенольном ядре на фунгисидный эффект, при предположении наличия соединений, обладающих сниженной эффективностью. Для этого были приготовлены ртутные соединения типа R — O — Hg — O—R с фенолом и крезолами (*o*, *m*, *p*) в чистом виде. 2) Обладают ли фунгисидным действием и препараты, полученные из смесей крезолов, экстрагированных из вышеуказанных гудронов. Были произведены лабораторные биологические пробы.

Результаты, полученные при применении чистых крезолов (табл. 1,2), выявляют фунгисидный эффект, выражающийся соотношением 1/10—1/5 между проросшими и непроросшими спорами, по сравнению с контрольной пробой Ceretan (эффективность — 1/20). Аналогичные биологические результаты были получены и с крезоловыми фракциями (Fr. P. III и C III), выделенными из гудронов (табл. 3, 4, 5 и рис. 3, 4). Препараты, полученные из крезоловых фракций, экстрагированных из древесного гудрона, дали отрицательные результаты, как и соединения, в которых ртуть была замещена медью.

Эти результаты показывают, что данные крезоловые фракции, экстрагированные из угольного гудрона и керосина, очевидно, могут быть использованы и при приготовлении фунгисидных веществ, обладающих большей эффективностью; при этом не возникает необходимость выделения крезолов в чистом виде.

CONTRIBUTIONS AUX RECHERCHES SUR L'EMPLOI DES GOUDRONS CRÉSOLIQUES EN AGRICULTURE

(RÉSUMÉ)

Dans la Note présentée on étudie la possibilité de l'utilisation des fractions concentrées de crésols extraits des goudrons, obtenus à la suite de la semi-carbonisation, de la distillation du bois, ou du raffinage du pétrole lampant, en vue de la préparation de certains produits à action fongicide sur l'espèce *Tilletia foetens*.

On s'est demandé: 1) Si la position du groupe métallique dans le noyau phénolique pourrait influencer l'action fongicide (supposant l'existence de certains composés à efficacité réduite). Dans ce but, on a préparé des composés de mercure appartenant au type R-O-Hg-O-R, le phénol et le crésol (*o*, *m*, *p*) étant à l'état pur. 2) Si les produits obtenus des mélanges de crésols, séparés des goudrons ci-dessus, auraient le même effet fongicide. On a effectué des preuves biologiques de laboratoire.

Les résultats obtenus avec les crésols purs (tableaux Nos 1, 2) révèlent une activité fongicide, qui correspond à la relation de 1/10 — 1/5 entre les spores germinées et non germinées, en rapport avec la preuve de contrôle Ceretan (efficacité 1/20). On a obtenu les mêmes résultats biologiques avec les fractions crésoliques (Fr. P. III et C. III), séparées des goudrons (tableaux Nos 3, 4, 5 et fig. 3, 4). Les produits de la fraction crésolique de goudron de bois ont donné des résultats négatifs, ainsi que les composés dans lesquels on a remplacé le mercure par le cuivre.

Les résultats dénotent que les fractions crésoliques respectives, le goudron de charbon et le pétrole pourraient bien servir à préparer certaines substances fongicides plus efficaces, sans que s'impose la nécessité de séparer les crésols à l'état pur.

BIBLIOGRAFIE

1. M. M. Coton, Jurnal obșcei himii, 1949, t. XIX, Nr. 4, p. 730—735.
2. I. Focșeneanu, Alice Săvulescu, S. Petrașcu, A. Hulea, Lucrările Sesiunii Generale Științifice a Academiei R.P.R. din 2—12 Iunie 1950, p. 982.
3. Gh. Spacu și G. Suciu, Bul. Soc. Sc. Cluj, 1929, IV, p. 403—408 și 512—514.
4. Alice Săvulescu și A. Hulea, Analele Institutului de Cercetări Agronomice, seria nouă, 1948—1949, Nr. 1; Editura de Stat pentru Literatura Științifică, 1952, p. 357—367.
5. F. P. Treadwell, *Analyse quantitative*. Paris, 1939, t. II, p. 644.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul I, 1953

CONTRIBUŢII LA PREPARAREA RĂŞINILOR FENOLICE DE TURNARE

DE

ILIE MATEI, ELENA COCEA şi MARIA GRIGORAŞ

Printre materialele plastice, un loc de frunte îl ocupă răşinele fenolice de diferite tipuri, printre care figurează şi răşinile de turnare.

Partea generală

Relativ la prepararea *răşinilor de turnare* din fenol şi aldehidă formică, există numeroase patente dar conţinutul acestora este foarte laconic.

De aceea am urmărit să stabilim *condiţiile de transpunere în practică* a unui patent (1) şi apoi am întreprins un *studiu* asupra preparării unor răşini fenolice de turnare *în alte condiţii* de reacţie, variind cantităţile substanţelor întrebuinţate, precum şi temperaturile şi durata de condensare.

Principiul metodei de preparare a turnatelor fenolice constă din următoarele operaţii (2):

Condensarea fenolului cu aldehidă formică în mediu acid sau bazic. Eliminarea apei la vid, însoţită de o continuare a procesului de condensare în mediu slab acid sau neutral. Turnarea răşinii obţinute în matriţe şi apoi încălzirea matriţelor cu răşină la 70—80° timp de 24—48 de ore, pentru definitivarea procesului de condensare şi de întărire, adică până când materialul turnat trece în stare finală, devenind insolubil şi infuzibil.

In încercările noastre am folosit condensarea *alcalină*, în prezenţa hidratului de sodiu. Literatura arată că la condensarea fenolului cu aldehida formică în mediu de hidrat de sodiu, se obţin ca materiale turnate finite, mase albe opace, translucide sau transparente. Iată câteva exemple:

Pentru mase transparente (3) se foloseşte 1 mol fenol, 2,23 moli aldehidă formică 37,5% şi 0,66 g hidrat de sodiu 1,75 n. Se acidulează cu anhidridă ftalică în prezenţa glicerinei şi se deshidratează.

Pentru mase albe şi translucide (4) se iau în reacţie la 1 mol fenol 2,7 moli aldehidă formică 30% şi 1,6 g hidrat de sodiu 2 n. Se neutralizează cu acid lactic.

Pentru mase clare incolore (5) se folosesc la 1 mol de fenol 1,44 moli aldehidă formică 40% şi 2,25 g hidrat de sodiu. Se acidulează şi se clarifică cu 14 g acid acetic şi 14 g glicerină.

Patentul verificat şi prelucrat de noi este următorul (1):

100 părţi fenol pur
250 părţi aldehidă formică 30%
4 părţi NaOH.

Se ţine la 65° timp de 3 ore. Se distilă până ce masa devine vâscoasă (viscozitate Ostwald 8). Se adaugă 12,5 părţi acid lactic şi se continuă distilarea până ce viscozitatea ajunge la 9. Masa se toarnă în tăvi întinse. Răşina se solidifică la rece.

Prin introducerea tăvilor în baie de apă la 80° şi ţinute timp de 2 ore, răşina se topeşte. Aceasta se toarnă apoi în matriţe de plumb, care se încălzesc timp de 24 de ore, începând de la temperatura de 70° până la 80°. Raportul molecular al substanţelor de mai sus este 1 mol fenol, 2,35 moli aldehidă formică şi 3,76 g hidrat de sodiu.

Modul în care noi am pus la punct prepararea răşinilor de turnare după acest patent precum şi fixarea tuturor condiţiilor de realizare este dat în partea experimentală. Tot în partea experimentală sunt arătate încercările noastre de a prepara răşini de turnare şi în alte condiţii de reacţie. Aceste încercări s'au făcut în scopul de a găsi modul de lucru în care procesul de condensare şi deshidratare să aibă loc fără ca răşina să-şi piardă proprietăţile de curgere la turnare şi totuşi materialul finit să rămână transparent. In acest scop, am variat temperatura şi timpul de încălzire la condensarea iniţială, precum şi raportul componentelor de reacţie. In toate încercările noastre am întrebuinţat fenol pur (alb), formol comercial şi hidrat de sodiu pur.

Analizând rezultatele obţinute rezumate în tablou constatăm următoarele:

Cantitatea de aldehidă formică influenţează vizibil comportarea produsului finit la prelucrarea mecanică. Cele mai bune din acest punct de vedere sunt acelea la prepararea cărora aldehida formică intră în cantitate de 1,50 mol sau în cantitate mai mare pentru 1 mol de fenol. Cu cantităţi mai mici de 1,50 mol aldehidă formică (de exemplu, 1,15 mol), produsele finite rezultate sunt dure, se prelucrează greu mecanic şi plesnesc la isbire. In schimb, în aceste condiţii se pot obţine mai uşor materiale transparente.

Incălzirea la temperatura de 100°, în loc de 65°, scurtează mult timpul procesului de condensare iniţială, fără ca proprietăţile plasticului să fie afectate.

Cantitatea de hidrat de sodiu influenţează simţitor durata de condensare la temperatura de 100°, şi anume timpul de condensare este mai scurt la cantităţi mai mari de hidrat şi mai lung la cantităţi mai mici de hidrat, după cum se vede în tabloul rezumativ. In schimb, la cantităţi mici de hidrat, răşina are o coloare mult mai deschisă, iar deshidratarea la vid şi continuarea procesului de condensare se pot controla mai uşor.

Prin acidulare cu acid lactic nu am reuşit să obţinem produse perfect clare; în prezenţa acidului lactic, deshidratarea se face foarte greu. La acidulare cu acid acetic, deshidratarea la vid are loc mult mai uşor, iar produsele rezultate sunt opace, translucide sau perfect transparente, după gradul de deshidratare. Literatura arată (6) că pentru uşurarea eliminării apei, cu scopul de a obţine produse transparente, se pot adăuga cantităţi mici de glicerină sau triacetină, dar că acestea au un efect negativ asupra proprietăţilor răşinilor turnate. Din încercările noastre rezultă că masse transparente şi cu comportări bune la prelucrarea mecanică se pot obţine fără alte greutăţi, numai prin simplă acidulare cu acid acetic, dacă se conduce cu grijă deshidratarea la vid.

Toate produsele finite la care s'a semnalat o bună prelucrare mecanică sunt și elastice și rezistente la lovire.

La început turnarea rășinii deshidratate o făceam în cristalizatoare sau eprubete de sticlă, care după coacere erau sparte pentru scoaterea materialului turnat.

TABLOUL REZUMATIV AL ÎNCERCĂRILOR EFECTUATE

Nr. încercării	Fenol g	Sol. CHO_2 cm³	Sol. CHO_2 conc. g%	Raport molecular Fenol CH_2O	g NaOH la molecule Fenol	Acidul folosit	Temp. de condensare °C	Timp	Proprietăți la prelucrare*	Aspect
1	20	46,3	34,2	1: 2,48	3,76	lactic	65	3 h	destul de bune	alb lăptos
2	50	109,5	»	1: 2,35	»	»	70	3 h	»	»
3	20	43,8	»	1: 2,35	»	»	70	3 h	»	»
4	40	87,6	»	1: 2,35	»	»	70	3 h	»	opalescent
5	50	117,2	32,0	1: 2,35	»	acetic	70	3 h	»	roz »
6	50	117,2	»	1: 2,35	»	»	70	3 h	»	slab »
7	320	702	34,2	1: 2,35	»	»	65	3 h	bune	dur transparent
8	100	234	32	1: 2,35	»	lactic	65	3 h	f. bun	alb, fildeș
9	140	327,6	»	1: 2,35	»	»	65	3 h	»	alb, os
10	20	46,8	»	1: 2,35	»	acetic	80	2 h	bune	opalescente
11	20	46,8	»	1: 2,35	»	»	80	2 h	»	» ro cat
12	20	46,8	»	1: 2,35	»	»	80	2 h	»	translucid
13	20	46,8	»	1: 2,35	»	»	80	2 h 30′	»	opalescent
14	20	46,8	»	1 2,35	»	»	100	1 h	»	—
15	20	46,8	»	1: 2,35	»	»	100	30′	f. bune	roz, opac
16	40	93,75	»	1: 2,35	»	»	100	30′	»	» »
17	20	23	»	1: 1,15	»	»	100	2 h	—	—
18	20	23	»	1: 1,15	»	»	100	1 h 10′	dure	transparent
19	20	23	»	1: 1,15	»	»	100	1 h 10′	»	»
20	100	115	»	1: 1,15	»	»	100	1 h 10′	»	»
21	100	115	»	1: 1,15	»	»	100	1 h 10′	»	»
22	100	115	»	1: 1,15	»	lactic	100	1 h 10′	»	moarat, gălbui
23	94	140,6	»	1: 1,50	»	acetic	100	1 h	f. bune	transparent
24	94	140,6	»	1: 1,50	»	»	100	1 h	»	»
25	94	140,6	»	1: 1,50	»	»	100	1 h	»	»
26	94	140,6	»	1: 1,50	2,82	»	100	50′	»	»
27	350	523,5	»	1: 1,50	»	lactic	100	1	»	translucid
28	80	119,5	»	1: 1,50	1,88	acetic	100	50′	»	opac
29	94	140,6	»	1: 1,50	»	»	100	1 h 5′	»	transparent
30	200	299	»	1: 1,50	»	»	100	1 h 5′	»	»
31	300	448,7	»	1: 1,50	»	»	100	1 h 5′	»	»
32	306	457,5	»	1: 1,50	0,94	»	100	1 h 15′	»	opac
33	81	121,1	»	1: 1,50	0,94	»	100	1 h 20′	»	transparent
34	94	140,6	»	1: 1,50	0,47	»	100	1 h 15′	»	opac
35	300	448,7	»	1: 1,50	0,47	»	100	1 h 35′	»	transparent
36	94	140,6	»	1: 1,50	0,235	»	100	2 h	»	translucid

* Prin proprietățile la prelucrare din acest tablou, înțelegem comportarea materialelor finite la sfredelire, strunguire, tăiere cu ferăstrăul, șlefuire și lustruire.

Pentru economie am construit matrițe demontabile alcătuite din tuburi de sticlă deschise, cu diametrul de 3—12 cm, bine rodate la margini pentru a putea fi așezate etanș pe plăci de sticlă. La turnare, rășina fiind vâscoasă nu poate ieși în afară

printre placa de sticlă şi rodajul tubului. După coacere placa de sticlă se detaşează uşor, iar materialul turnat iese afară din tubul de sticlă la o împingere uşoară.

Din turnatele obţinute am construit diferite articole, ca nasturi, cutii, plăci de diferite grosimi, suporturi pentru comutatoare electrice, mânere izolatoare etc.

Partea experimentală

Incercarea 1

20 g fenol proaspăt distilat
46,3 cm³ formol 34,2% neutralizat pH = 7
0,8 g NaOH pur, granule

Se solvă într'un balon cu fund rotund fenolul în soluţia de CH_2O, se adaugă hidratul de sodiu, agitându-se bine pentru omogeneizarea componentelor de reacţie cu catalizatorul, apoi se adaptează la gâtul balonului un refrigerent ascendent şi un termometru pentru măsurarea temperaturii mediului de reacţie şi se încălzeşte balonul pe baie de apă la 65° timp de 3 ore. Rezultă un sirop clar, galben-auriu, al cărui pH = 9 (indicator universal).

Siropul obţinut se deshidratează la vid pe baie de apă, având termometre de control atât în baie, cât şi în siropul de răşină din balonul de distilare. In faza de deshidratare şi condensare la vid am controlat, în toate cazurile, mersul temperaturii răşinii din balon şi nu a vaporilor. La început distilă regulat apa, până ce temperatura ajunge la 28—35° la vid de 15—30 mm. Apoi se neutralizează exact cu acid lactic şi se continuă încălzirea până ce temperatura în interiorul balonului de distilare ajunge la 80°. Pe măsura încălzirii, siropul devine tot mai vâscos, iar distilarea apei încetează practic. După menţinere la temperatura de 80° timp de 1 oră, operaţia se întrerupe şi siropul rezultat, galben-auriu foarte vâscos, care la rece se întăreşte, este turnat cald într'un cristalizator cu fund plat, se ţine pe baie de apă la 80° timp de 1 oră pentru eliminarea bulelor de aer şi apoi, răşina clară, caldă, se toarnă într'o matriţă de sticlă (eprubetă sau cristalizator mic) încălzită la etuvă la 70°. Intărirea la produs finit se face prin încălzirea matriţei cu răşina în etuvă, timp de 48 de ore,urcând treptat temperatura dela 65—80°. Materialul turnat foarte vâscos, încă fluid la început, pe măsura încălzirii la etuvă se gelifică şi apoi se întăreşte, rămânând clar un timp; continuând încălzirea, massa devine complet lăptoasă, albă, opacă.

Materialul turnat finit contractându-se puţin, nu se lipeşte de pereţii matriţei, dar din cauza vidului ce se creează între pereţii laterali, fundul matriţei şi materia plastică, scoaterea articolului turnat trebue să se facă prin spargerea matriţei. Articolul finit se poate modela uşor la strung se poate găuri sau tăia cu ferăstrăul cu multă uşurinţă şi este foarte elastic.

Incercările 2, 3 şi 4. Raportul substanţelor este dat în tabloul rezumativ.

Procedeul de lucru a fost acelaşi ca la *încercarea 1*, modificându-se numai temperatura de condensare bazică dela 65° la 70°. Materialele finite rezultate prezintă aceleaşi proprietăţi ca materialul obţinut în *încercarea 1*.

Incercările 5 şi 6. Raportul substanţelor este cel dat în tabloul rezumativ. Hidratul de sodiu s'a adăugat ca soluţie concentrată aproximativ 9N, menţinându-se însă raporturile componetelor de reacţie ca în încercările precedente. Neutralizarea siropului de răşină obţinut la condensarea cu hidrat s'a făcut înainte de a fi supus distilării în vid. Acidul folosit pentru neutralizare a fost acidul acetic glacial. Distilarea la vid s'a efectuat ca la încercările precedente, iar la sfârşitul operaţiunii, pentru eliminarea bulelor de aer din răşina rezultată foarte vâscoasă, s'a închis capilara de aer, menţinându-se totul sub vid 5—10 minute, iar turnarea s'a făcut direct în matriţe calde, fără o prealabilă încălzire pe baie de apă la 80° în cristalizator. Răşina consistentă, dar cu posibilităţi de curgere la turnare, era de coloare galben-roşiatică, iar materialul finit, după coacere în etuvă, prezenta un aspect lăptos, translucid, cu nuanţă roz, foarte elastic şi uşor de prelucrat mecanic.

Incercarea 7.

320 g fenol proaspăt distilat
702 g CH_2O, 34,2% neutralizat
34,7 cm³ soluţie NaOH T = 9, 2025

Componentele de reacţie bine amestecate s'au încălzit 3 ore la 65° pe baie de apă şi siropul rezultat de coloare galbenă, după răcire la temperatura ordinară, s'a acidulat cu acid acetic glacial, adăugând în plus cam 1/3 acid faţă de cantitatea necesară neutralizării. La acidulare, siropul de răşină se deschide mult la coloare. Distilarea în vid a mers ca şi în cazurile

precedente, dar când siropul vâscos a atins temperatura de 80° a început o reacție vie de condensare în toată massa, la suprafața lichidului gros a apărut o spumă abundentă, iar apa rezultată se condensa vizibil, regulat și repede. Reacția a continuat așa la 80° timp de 30 de minute și apoi a fost întreruptă pentru a se evita întărirea materialului în balon. Rășina foarte puțin fluidă la 80°, era complet tare la rece și de coloare galben-aurie. Turnarea a necesitat o încălzire mai înaltă a etuvei, până la 110°, condensarea fiind prea avansată și materialul cu posibilități de curgere foarte reduse. In aceste condiții, turnatul a căpătat o coloare roșie închis, ceea ce denotă că încălzirea peste 80° la coacere conduce probabil la o descompunere mai mult sau mai puțin avansată a materialului. După turnarea și coacerea rășinei timp de 24 de ore la 80°, s'a obținut un material roșu închis, complet clar, fără bule în interior, care deși era cam dur, s'a putut tăia în discuri subțiri.

Incercările 8 și 9. Raportul substanțelor a fost acela din tabloul rezumativ. Acidularea siropului de rășină obținut la condensarea primară s'a făcut cu acid lactic, adăugând în exces 1/3 din cantitatea necesară pentru neutralizare. Acidul lactic decolorează mai bine siropul decât acidul acetic, dar nu-l decolorează complet. Prin distilarea în vid, procesul de condensare a mers mult mai încet, după deshidratarea inițială distilarea continuând vizibil, eliminându-se odată cu apa și acidul lactic în exces. Siropul rămâne totuși destul de fluid chiar după menținere la 80—83° timp de 2 ore, iar reacția vie de condensare cu spumare nu a avut loc. Rășina caldă, de coloare galben-aurie, s'a turnat ușor, iar după coacere la etuvă, treptat dela 70—80° timp de 36 de ore, s'a obținut un material complet opac, alb ca osul, foarte elastic, care se lucrează foarte bine la strung. Probele păstrate la temperatura camerei timp de 1—2 luni și supuse iar la strunguire, își mențin neschimbate toate proprietățile.

Incercările 10, 11, 12. Raportul substanțelor este acel dat în tabloul rezumativ. Incălzirea la condensarea cu hidrat de sodiu s'a făcut la temperatura de 80°, timp de 2 ore, introducând balonul direct în baia de apă încălzită în prealabil la 80°. Siropul de rășină obținut prin răcire la temperatura camerei a rămas clar, iar la acidulare cu acid acetic, a devenit slab opalescent. Supus la distilare în vid s'a clarificat după o încălzire ușoară. Rășina turnată, după coacerea la etuvă între 70—80°, timp de 48 de ore, se prezintă ca o massă opalescentă roșiatică sau translucidă care se poate prelucra bine.

Incercarea 13. Raportul substanțelor este cel dat în tabloul rezumativ.

Singura deosebire, față de încercările de mai sus, în executarea procesului, constă în prelungirea timpului de condensare în mediu bazic până la 2 ore și 30 de minute. Siropul rezultat a rămas clar la răcire, dar la acidulare cu acid acetic a devenit alb lăptos, clarificându-se abia după eliminarea apei la vid. Coacerea rășinii turnate s'a făcut numai în 24 de ore de încălzire. Materialul rezultat este opalescent, cu bune proprietăți la prelucrare mecanică.

Incercarea 14. Raportul substanțelor este cel din tabloul rezumativ.

Singura modificare față de încercarea precedentă este încălzirea inițială a componentelor de reacție timp de 1 oră, la temperatura de 100°. Siropul de rășină rezultat, clar, la răcire ceva mai vâscos decât în încercările anterioare, la acidulare s'a prins într'o masă albă cauciucoasă, condensarea în mediu bazic fiind prea avansată. La distilare în vid, masa s'a fluidificat și clarificat treptat, dar pe măsura deshidratării, rășina a devenit tot mai vâscoasă; încă înainte de a se a atinge temperatura de 80°, masa s'a întărit în balon și turnarea nu a mai fost posibilă.

Incercările 15 și 16. Raportul substanțelor este cel din tabloul rezumativ.

Pentru evitarea unei condensări prea avansate, s'a redus timpul de condensare în mediul alcalin, la 30 de minute. Siropul rezultat este clar, mai puțin vâscos; la acidulare a devenit o emulsie lăptoasă albă. Mersul distilării în vid, cât și coacerea la etuvă după turnare au avut loc în mod obișnuit. Materialele finite sunt roz, opace, și se prelucrează mecanic foarte bine.

Incercarea 17. Raportul substanțelor este cel din tabloul rezumativ.

Micșorând cantitatea de formol la 1,15 mol pentru 1 mol fenol și condensând componentele de reacție în mediu bazic timp de 2 ore la fierbere pe baie de apă, s'a obținut un sirop galben, care la răcire a devenit lăptos iar la acidulare, rășina s'a separat, prezentând aproape același aspect ca în încercarea 14 și comportându-se la fel în cursul deshidratării în vid. La sfârșit, rășina nu s'a mai putut turna.

Incercările 18, 19, 20 și 21. Raportul substanțelor este cel din tabloul rezumativ.

Scurtând timpul de încălzire dela 2 ore la o oră și 10 minute, siropul rămâne clar la răcire, iar la acidulare cu acid acetic se formează o emulsie lăptoasă, care se clarifică în vid după eliminarea apei. Siropul vâscos s'a menținut la vid la temperatura de 80° timp de 1 oră și 40 de minute, obținându-se o rășină vâscoasă, galbenă, cu bune posibilități de curgere la turnare. După 24 de ore de încălzire la etuvă, urcând treptat temperatura dela 70—80°, a rezultat un material finit, perfect transparent, galben, dar dur, care plesnește la isbire. Continuând încălzirea la etuvă încă 48 de ore, proprietățile materialului nu s'au modificat.

Incercarea 22. Raportul substanţelor este cel din tabloul rezumativ.

Siropul alcalin dela condensarea iniţială s'a acidulat cu acid lactic. Răşina, emulsionată la acidulare, devine la condensare în vid o massă clară, galbenă deschis, care ajunge în stare de a fi turnată după un timp mult mai lung de condensare la vid, decât în cazul utilizării acidului acetic. Materialul turnat s'a menţinut clar la coacere în etuvă timp de 36 de ore. Apoi, pe măsura condensării la etuvă, în massa plasticului au apărut vapori de apă fin dispersată, iar după încă 12 ore de încălzire, materialul turnat a devenit galben deschis moarat, cu aspect de chihlimbar, având aceleaşi proprietăţi ca şi materialele obţinute în încercările 18—21. O probă din acelaşi plastic ţinută la coacere încă 24 de ore. nu şi-a schimbat proprietăţile.

Incercările 23, 24 şi 25. Raportul substanţelor este cel din tabloul rezumativ.

Mărind cantitatea de formol la 1,50 mol pentru un mol fenol, am scurtat durata de încălzire a condensării în mediu bazic la 1 oră. Acidularea siropului de răşină rezultat s'a făcut cu acid acetic glacial. Siropul alcalin la cald este limpede, iar la răcire şi acidulare trece într'o emulsie albă. Condensarea la vid merge în mod obişnuit, iar pela 47° la vid de 28 mm începe o reacţie vie de condensare, care se continuă până ce temperatura mediului de condensare ajunge la 78°. Pentru evitarea unei condensări prea avansate, procesul la vid s'a întrerupt când s'a atins temperatura de 78°, iar turnarea s'a făcut în două matriţe. Una din probe după coacere timp de 18 ore între 70—80° este perfect clară, galbenă, cu foarte bune proprietăţi la prelucrarea mecanică; altă probă, care a fost ţinută la 80° încă 30 de ore, a rămas tot clară, dar de coloare roşiatică, păstrând neafectate celelalte proprietăţi.

Incercarea 26. Raportul substanţelor este cel din tabloul rezumativ.

Cantitatea de hidrat raportată la 1 mol fenol a fost redusă la 2,82 g şi condensarea în aceste condiţii a durat 50 de minute. Siropul alcalin rezultat are o coloare mai deschisă decât în încercările anterioare, iar emulsia obţinută după acidulare este mult mai puţin consistentă. După deshidratare la vid, turnare şi coacere, răşina a trecut într'o massă transparentă, galbenă, care se prelucrează mecanic foarte bine.

Incercarea 27. Raportul substanţelor este cel din tabloul rezumativ.

Prelungindu-se timpul de încălzire la condensarea iniţială până la 1 oră şi acidularea făcându-se cu acid lactic, rezultă, după deshidratare la vid şi coacere, un material galben deschis, translucid, care se comportă la prelucrare mecanică în mod analog cu cel dela încercarea 26.

Incercarea 28. Raportul substanţelor este cel din tabloul rezumativ.

Reducând cantitatea de hidrat de sodiu la 1,88 g pentru 1 mol fenol, siropul alcalin obţinut după condensare pe baie de apă timp de 50 de minute şi după acidulare cu acid acetic glacial, separă răşina, care se depune la fundul balonului. Materialul turnat, rezultat după condensare şi deshidratare în vid, dă la coacere un material opac, ce se prelucrează foarte bine mecanic.

Incercările 29 şi 30. Raportul substanţelor este cel din tabloul rezumativ.

Condensarea în mediu bazic s'a făcut timp de 1 oră şi 5 minute.

Materialele finite sunt transparente, comportându-se la prelucrarea mecanică la fel ca materialul dela încercarea 28.

Incercarea 31. Raportul substanţelor este cel dat în tabloul rezumativ.

Procesul de condensare s'a efectuat în mod analog ca la încercările 29 şi 30, cu deosebirea că în acest caz, răşina separată la acidulare a fost decantată, apoi spălată de câteva ori cu apă distilată rece. Masa lăptoasă de răşină, după spălare şi decantarea apei de spălare, supusă la distilare în vid s'a limpezit repede şi imediat după aceasta a început o reacţie vie de condensare, însoţită de spumare abundentă a masei de reacţie, care a continuat până când încălzirea a atins 80°. Turnarea s'a făcut destul de uşor, iar coacerea a durat 36 de ore între 70—80°. Materialul finit este perfect clar, galben deschis, fără bule în interior, cu proprietăţi foarte bune la prelucrare mecanică.

Incercarea 32. Raportul substanţelor este cel din tabloul rezumativ.

Reducând la jumătate cantitatea de hidrat întrebuinţată în încercările precedente şi prelungind durata de încălzire la condensarea bazică până la 1 oră şi 15 minute, siropul rezultat, slab gălbui, la răcire până la temperatura camerei se separă în două straturi, cel inferior fiind de răşină lăptoasă, albă. La acidulare, răşina separată devine mai consistentă. Mai departe s'a procedat ca la încercarea 31. Turnatul după coacere apare ca o massă slab gălbuie, opacă, care se lucrează foarte bine.

Incercarea 33. Raportul substanţelor este cel din tabloul rezumativ. Durata de condensare iniţială a fost de 1 oră şi 20 de minute. Turnatul finit este transparent şi se lucrează foarte bine.

Incercarea 34. Raportul substanţelor este cel dat în tabloul rezumativ. Cantitatea de hidrat a fost redusă. Condensarea iniţială a durat 1 oră şi 15 minute. In aceste condiţii, răşina se separă din mediul alcalin chiar la cald. S'a acidulat cu acid acetic glacial în care s'au solvit 5 mg

colorant albastru-Victoria. Deshidratarea s'a făcut în mod obișnuit. După coacere, turnatul este opac și colorat albastru intens. Se prelucrează foarte bine.

Incercarea 35. Raportul substanțelor este cel din tabloul rezumativ. Condensarea inițială a fost prelungită la 1 oră și 35 de minute. După coacere, timp de 24 de ore, turnatul finit este perfect clar, gălbui. Prin coacere ulterioară până la 48 de ore, aspectul este neschimbat. Se lucrează foarte bine.

Incercarea 36. Raportul substanțelor este cel dat în tabloul rezumativ.

S'a micșorat cantitatea de hidrat și s'a mărit durata de condensare la 2 ore. După acidulare, rășina a fost colorată cu 3 mg Ponceau 2R. Rășina primară fiind prea puțin condensată, deshidratarea la vid a durat mai mult. După coacere, massa finită este translucidă și colorată în roz.

Laboratorul de Chimie Tehnologică,
Politehnica Iași.

К ИЗГОТОВЛЕНИЮ ОТЛИТЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СМОЛ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Устанавливаются условия практического изготовления отлитых смол согласно указанному в литературе патенту; далее изучают изготовление вышеуказанных смол в иных условиях реакции, меняя количество применяемых веществ, а также температуру и продолжительность нагрева.

Принцип метода изготовления заключается в следующем.

Смеси различных количеств фенола, муравьиного альдегида и гидрата натрия подвергаются исходной конденсации при различных температурах. Образовавшиеся смолы, окисленные при помощи молочной или уксусной кислоты, дегидратируются в вакууме, выливаются в матрицы и нагреваются в течение 24—48 часов при температуре 70—80°.

Из настоящих исследований вытекает, что количество муравьиного альдегида значительно влияет на поведение конечных продуктов при их обработке. Наилучшие результаты были получены при испытаниях, когда на 1 моль фенола брали 1,50 моля или более муравьиного альдегида. В случае использования меньших количеств муравьиного альдегида, например 1,15 моля, получаются твердые, трудно обрабатываемые продукты, трескающиеся при ударе.

Нагревание до 100°, вместо 65°, значительно сокращает длительность процесса конденсации, не отражаясь на пластических свойствах.

Количество примененного гидрата натрия заметно влияет на продолжительность конденсации. Длительность конденсации сокращается по мере увеличения количества гидрата и наоборот возрастает при снижении количества гидрата. Зато, применяя меньшие количества гидрата, получают почти бесцветные смолы, и проверка дегидрации смол становится более легкой.

При окислении смол молочной кислотой получаются непрозрачные или полупрозорачные продукты. При окислении лишь уксусной кислотой, без других ингредиентов, глицерина или триацетина, указанных в литературе, получались прозрачные массы, обладающие пригодными для обработки свойствами.

Все хорошо обрабатываемые продукты обладают упругостью и сопротивлением удару.

CONTRIBUTIONS À LA PRÉPARATION DES RÉSINES PHÉNOLIQUES COULÉES

(RÉSUMÉ)

Dans ce travail on établit les conditions de la préparation pratique de résines coulées d'après un patent indiqué par la littérature; puis, les Auteurs ont entrepris une étude sur la préparation de ces résines dans d'autres conditions de réaction, à savoir, en faisant varier les quantités des substances utilisées, la température et le temps de condensation.

Le principe de la méthode de préparation est le suivant:

Des mélanges de quantités variables de phénol, d'aldéhyde formique et d'hydrate de sodium sont soumis à une condensation initiale à diverses températures. Les résines formées, acidulées, avec de l'acide lactique ou acétique sont déshydratées, dans le vide, coulées dans des moules et chauffées pendant 24—48 heures à 70°—80°.

De ces recherches il résulte que:

La quantité d'aldéhyde formique influence sensiblement le comportement des produits finis à l'usinage. Les meilleurs résultats ont été obtenus lors des essais dans lesquels la quantité d'aldéhyde formique est de 1,50 mol. ou bien supérieure, pour 1 mol. de phénol. Avec des quantités moindres, par exemple avec 1,15 mol. d'aldéhyde formique, les produits résultés sont durs, difficiles à usiner et éclatent sous l'action du choc.

Le chauffage à 100°, au lieu de 65°, diminue sensiblement la durée du processus de la condensation, sans que les propriétés plastiques soient affectées.

La quantité d'hydrate de sodium utilisé influence visiblement la durée de la condensation. Le temps de condensation diminue à mesure que les quantités d'hydrate de sodium croissent et, inversement, le temps augmente, lorsque les quantités d'hydrate diminuent. En échange, avec de petites quantités d'hydrate, les résines obtenues sont presque incolores et la déshydratation des résines peut être contrôlée plus facilement.

Les produits coulés, obtenus par l'acidulation de la résine avec de l'acide lactique, sont opaques ou translucides. En acidulant la résine par l'acide acétique seul, sans autres ingrédients — glycérine ou triacétine — ainsi que l'indique la littérature, on a obtenu des masses transparentes avec de bonnes propriétés à l'usinage.

Tous les produits qui se comportent bien à l'usinage présentent une bonne élasticité et une bonne résistance au choc.

BIBLIOGRAFIE

1. Harry Barron, Modern Plastics, 1949, p. 259.
2. I. M. Meitin, *Mase plastice*. Kiev, 1949, p. 177—180.
3. F. Pollak, E. P., 1928, Nr. 290963.
4. — Pollopas Patents, Ldt. E. P., Nr. 488183.
5. M. Maggioni, Ital. P., Nr. 271330.

PREMIILE STALIN ÎN CHIMIE PE ANUL 1951

In fiecare an, în Uniunea Sovietică, o serie de oameni de știință și de tehnicieni sunt distinși cu înaltul titlu de laureați ai Premiului Stalin, pentru valoroase lucrări originale, întreprinse de aceștia în cele mai diferite ramuri ale științei. In vederea unei cât mai largi popularizări a celor mai importante realizări ale chimiei sovietice, publicăm mai jos scurte dări de seamă asupra câtorva din lucrările chimiștilor sovietici, care au fost distinse cu Premiul Stalin pe anul 1951.

Din lucrările lui ***I. I. Cerniaev***

Academicianul Ilia Ilici Cerniaev a fost distins cu premiul Stalin gradul I, pentru cercetările sale în domeniul stereoisomeriei și al reacțiilor de substituție la combinațiile complexe ale platinei, efectuate în decursul anilor 1949—1951.

Incă din anul 1926, I. I. Cerniaev a descoperit, la combinațiile complexe ale platinei, principiul influenței în trans, potrivit căruia: în orice configurație $R_1 - A - R_2$, legătura $R_1 - A$ este slăbită sub acțiunea lui R_2, iar legătura $A - R_2$ este slăbită sub acțiunea lui R_1. Acțiunea de slăbire este cu atât mai accentuată, cu cât gruparea care o exercită este mai electronegativă.

Pe baza acestui principiu, Cerniaev a reușit să sintetizeze un mare număr de combinații complexe, necunoscute până atunci, elaborând totodată noi metode chimice de determinare a structurii sterice a diferiților isomeri obținuți.

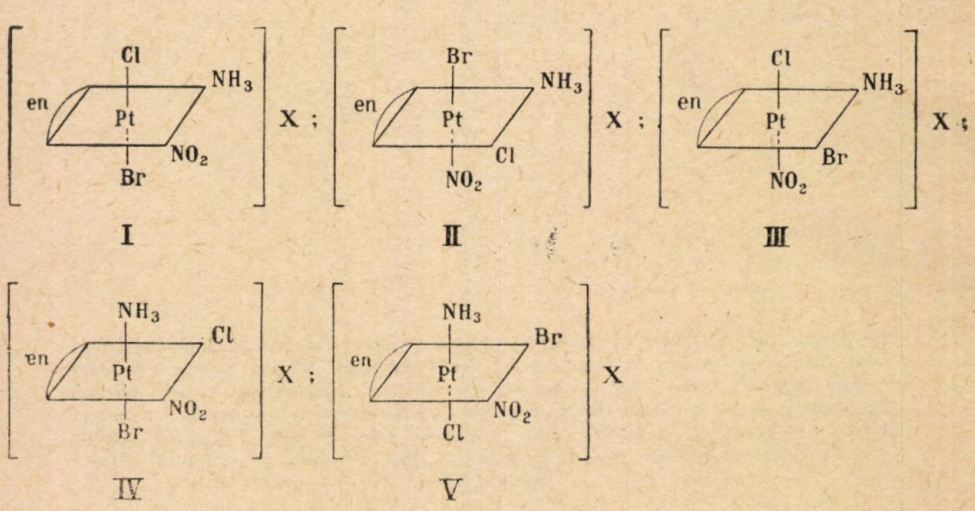
Cercetările sale din anii 1949—1951 au desvoltat și verificat experimental, pe o scară și mai largă, rezultatele care decurg din aplicarea principiului influenței în trans. In această perioadă, I. I. Cerniaev a descoperit noi cazuri de isomerie geometrică la combinațiile complexe ale platinei bi- și tetravalente.

Astfel, împreună cu colaboratorii săi, el a obținut cinci isomeri geometrici,

optic activi, dela combinația complexă $\left[\begin{matrix} en & & NO_2 \\ NH_3 & Pt & Cl\ \ Br \end{matrix}\right] X$, în care *en* reprezintă o moleculă de etilendiamină, iar X un anion monovalent.

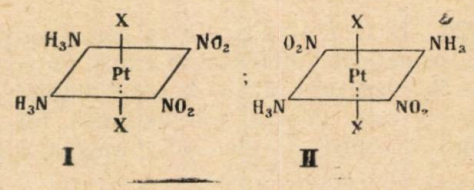
Pe baza mecanismului după care a fost condusă sinteza și în conformitate cu proprietățile pe care le prezintă aceste combinații, I. I. Cerniaev

a ajuns la concluzia că cei cinci isomeri obţinuţi posedă următoarele configuraţii:



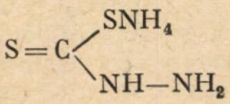
De menţionat este faptul că, în cercetările efectuate de chimiştii din afara graniţelor Uniunii Sovietice, nu s'au putut sintetiza niciodată mai mult decât doi isomeri geometrici.

Un alt caz de isomerie geometrică, descoperit de I. I. Cerniaev şi colaboratorii săi, a fost obţinut la combinaţii ale platinei tetravalente, de tipul unde X reprezintă un rest acid monovalent.

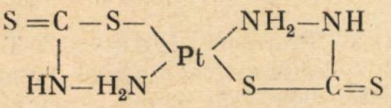


Efectuându-se o serie de reacţii de substituţie a grupărilor negative pe axa X — Pt — X, s'au obţinut combinaţii foarte variate şi cu proprietăţi deosebit de interesante. Reacţiile de substituţie au fost conduse pe baza principiului influenţei în trans, ţinându-se seama de intensitatea influenţei exercitate de diferiţi atomi sau grupuri de atomi, cum ar fi Cl, Br, I, NO_2, OH. Atât modul de sinteză, cât şi proprietăţile pe care le prezintă aceste substanţe, au confirmat pe cale experimentală valabilitatea principiului influenţei în trans la această clasă de combinaţii.

I. I. Cerniaev şi colaboratorii săi, studiind combinaţiile complexe ale platinei bivalente, au reuşit să obţină, în această perioadă, complecşi interni de compoziţie complet anorganică. Reactivul utilizat a fost hidrazida diticarbonatului de amoniu:

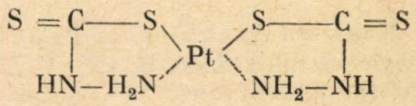


Astfel s'au obținut



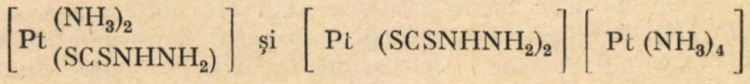
configurație trans

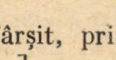
și

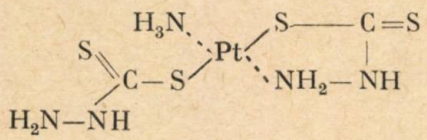


configurație cis

Inafară de aceste combinații, s'au obținut și alte combinații complexe, în care molecula hidrazidei nu formează un lanț închis cu atomul de Pt, de care se leagă numai printr'o singură legătură. Astfel au fost preparate



In sfârșit, prin reacția dintre mono-amino-tricloro-platinitul de amoniu  NH_4 și hidrazida ditiocarbonatului de amoniu, s'a obținut o combinație în care există două molecule de hidrazidă, dintre care numai una formează un ciclu cu atomul de Pt, cealaltă legându-se numai printr'o legătură la sulf. Analizând această substanță, C e r n i a e v a ajuns la concluzia că în molecula sa, legăturile Pt—S s'ar găsi în poziție trans; combinația [Pt $(SCSNHNH_2)$ $(NH_3, SCSNHNH_2)$] ar avea, deci, constituția



Aceste ultime sinteze de combinații complexe ale platinei bivalente au fost realizate avându-se în vedere puternica influență în trans a grupei sulfidice din molecula de hidrazidă, care este capabilă să labilizeze legăturile dintre atomul central de Pt și alți atomi sau molecule de care acesta este legat. Astfel, au putut fi prevăzute diverse reacții de substituție, care pot avea loc în sfera interioară a combinației complexe și care au dat naștere unor substanțe noi și interesante, prin constituția și proprietățile lor.

Pe lângă marea importanță teoretică pe care o au aceste sinteze, lucrările lui I. I. C e r n i a e v s'au dovedit a avea și o mare însemnătate practică.

Intr'adevăr, cele mai multe dintre aceste combinații complexe ale platinei se caracterizează printr'o mare stabilitate și prin faptul important că — la sinteza lor — ele se separă din soluție în stare foarte pură. Aceasta a permis elaborarea unor metode noi de obținere a platinei în stare pură și, desigur, de separarea acesteia de alte metale, alături de care se găsește în natură. S'a adus astfel o contribuție însemnată la găsirea unor noi procedee de fabricație în chimia platinei, în care se știe că metodele de lucru sunt, în general, foarte dificile.

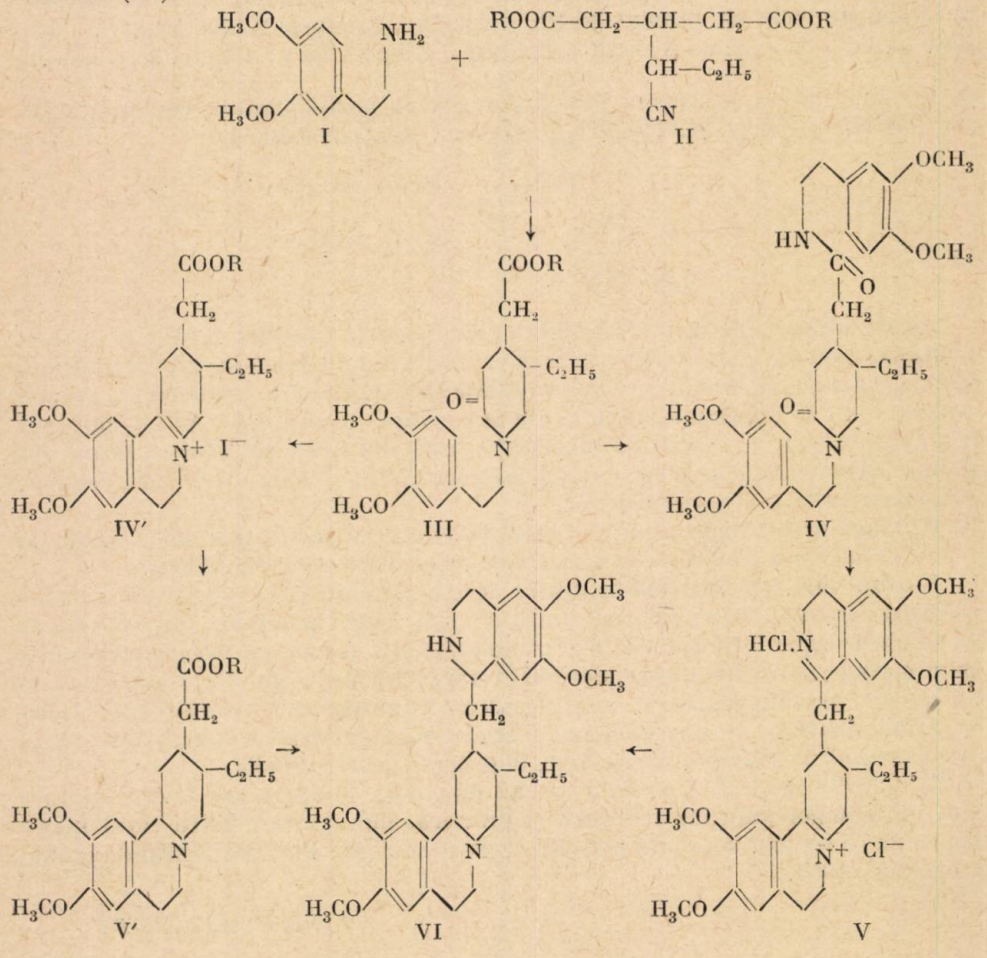
Cercetările lui I. I. C e r n i a e v au dus, deci, la obținerea unor rezultate care, prin importanța lor teoretică și practică, îndreptățesc întru totul înalta distincție ce i-a fost acordată marelui chimist sovietic, Premiul Stalin de gradul I pe anul 1951.

JANINE ALFÀNDARY

Din lucrările lui ***N. A. Preobrajenski***

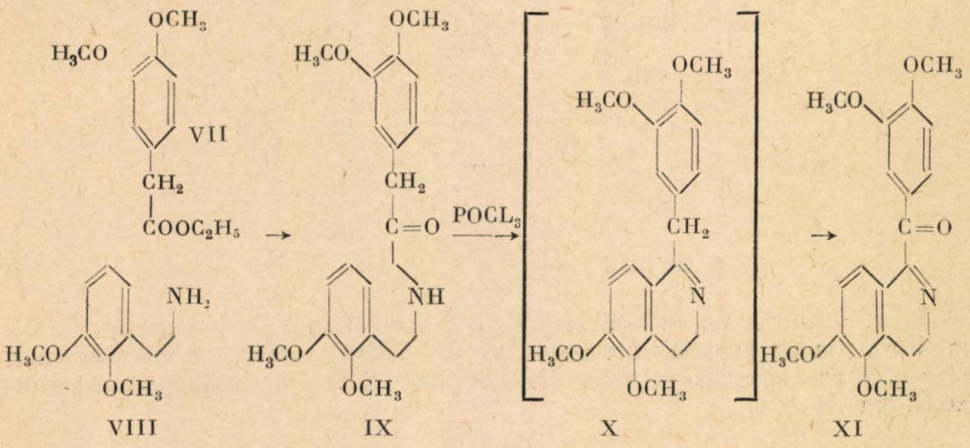
Nikolai Alexeevici Preobrajenski, Profesor la Institutul de Tehnologie Chimică Specială «M. V. Lomonosov» din Moscova, a primit Premiul Stalin de gradul I pentru lucrările publicate în anii 1949–1951. In cele ce urmează, vom reda rezumativ o parte din lucrările sale apărute în această perioadă.

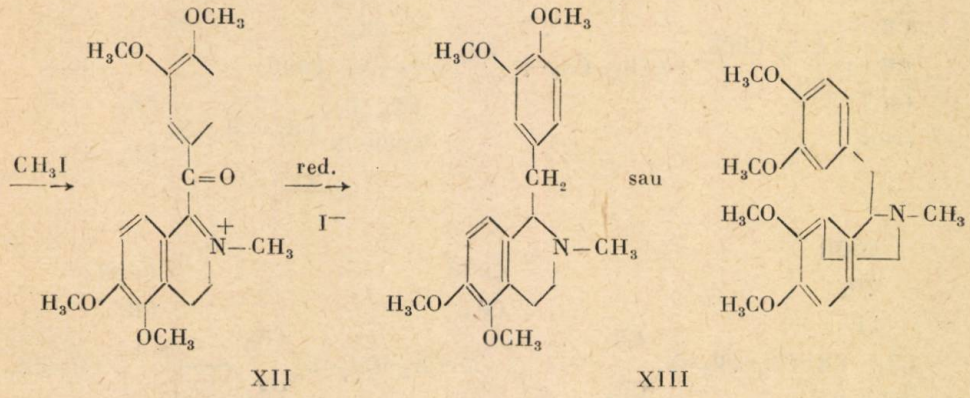
Astfel, autorul studiază, în colaborare cu R. P. Evstingneeva, R. S. Livşiţ, L. I. Zaharkin şi M. S. Bainova, sinteza alcaloidului emetina, pentru obţinerea căreia esterul etilic al acidului β-(α'cian)-propil-glutaric (I) este hidrogenat catalitic, trecându-se în amina corespunzătoare, care apoi se condensează cu homo-veratril-amina (II), obţinându-se un derivat piperidonic (III). Acest derivat, încălzit în prezenţa homo-veratril-aminei dă compusul (IV), care în prezenţa oxiclorurii de fosfor se ciclizează, formând derivatul (V), care prin hidrogenare catalitică dă emetina (VI). La acelaşi rezultat se poate ajunge şi prin tratarea derivatului (III) cu iodură de potasiu, obţinându-se (IV') care se reduce în (V'). Acesta din urmă se condensează cu o moleculă de homo-veratril-amină, se ciclizează şi apoi se reduce, pentru a da emetina (VI).



Prin această sinteză, N. A. Preobrajenski stabilește totodată și structura emetinei, pentru care au existat diferite formulări.

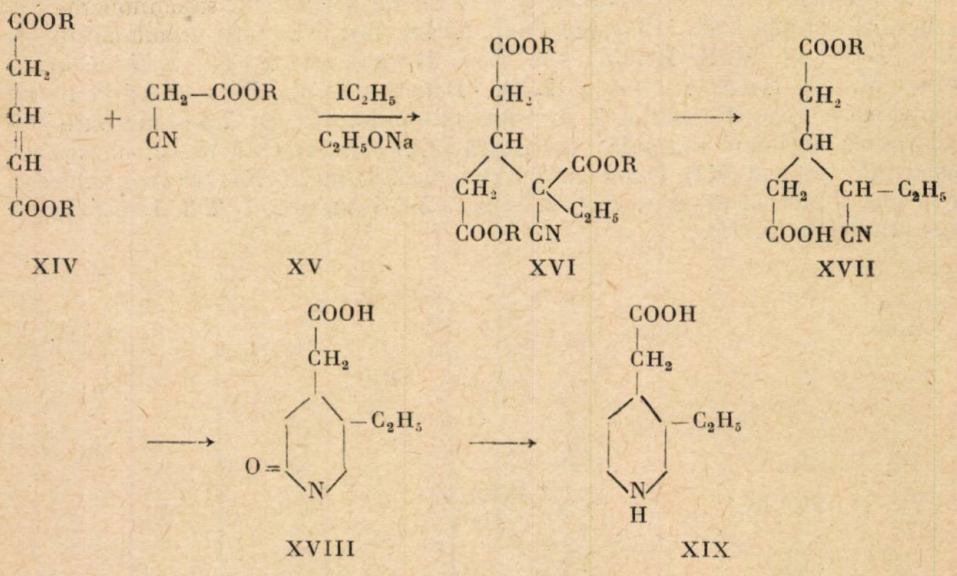
De asemenea, autorul studiază și o serie de derivați ai iso-chinoleinei cu structura apropiată de cea a morfinei. Astfel, într'o lucrare în colaborare cu R. S. Livșiț, M. S. Bainova, G. I. Bazilevskaia, E. I. Gheukin, M. N. Rozanova și Z. A. Baranova, Preobrajenski condensează esterul acidului 3, 4-di-metoxi-fenil-acetic cu 2,3-di-metoxi-fenil-etil-amină, obținând o amidă substituită (IX) care, tratată cu oxi-clorură de fosfor, dă o cetonă (XI). După tratare cu iodură de metil (XII) și apoi reducere, se obține N-metil-1-(3′, 4′-di-metoxi-benzil)- 5,6-di-metoxi- 1, 2, 3, 4, tetrahidro-izo-chinoleină (XIII).





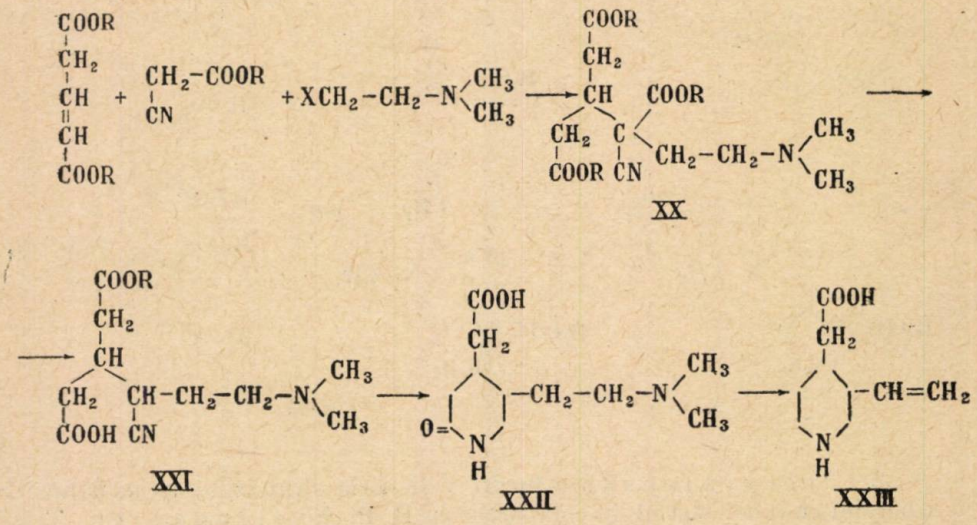
N. A. Preobrajenski a lucrat și în seria alcaloizilor ipecacuanici și ai arborelui chininei. Astfel, în colaborare cu R. P. Evstingneeva, T. S. Levscenko și K. M. Fedinskina, el a sintetizat cincoloipona, pornind dela esterul etilic al acidului glutaconic (XIV) și esterul etilic al acidului cian-acetic (XV), care, prin condensare în prezența iodurii de etil și a alcoolatului de sodiu, dau derivatul acidului propil-glutaric (XVI). Prin saponificare și

decarboxilare (XVII), ciclizare (XVIII) și apoi reducere, trece în cincoloiponă (XIX).



XIV XV XVI XVII XVIII XIX

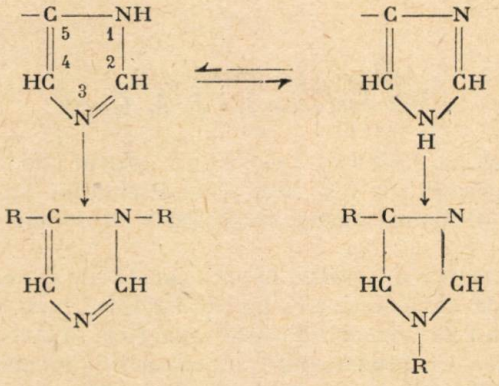
Prin înlocuirea, în această sinteză, a iodurii de etil cu halogenura de dimetil-etil-amină, autorii sintetizează un alt derivat interesant, merochinenul, prin reducerea grupării cetonice din derivatul (XXII) și eliminarea apoi a dimetil-aminei.



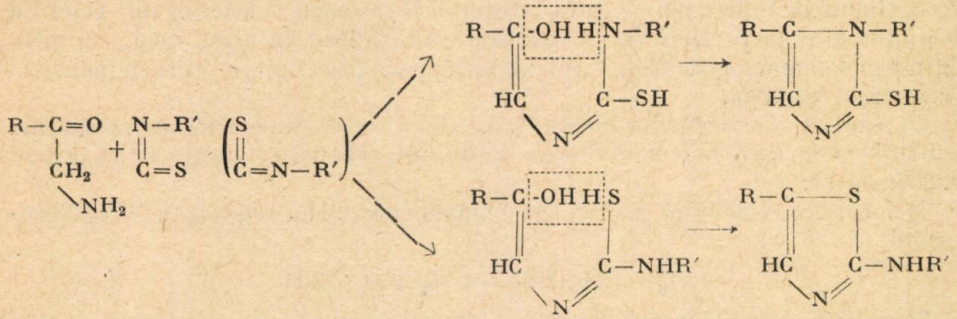
XX XXI XXII XXIII

Un alt domeniu în care N. A. Preobrajenski a adus o serioasă contribuție, este acela al sintezei pilocarpinei și a derivaților ei. Continuând studii mai vechi, autorul dă, în colaborare cu M. E. Maurit și G. V. Smirnova, o metodă nouă de sinteză. Ei arată că în sinteza pilocarpinei este reco-

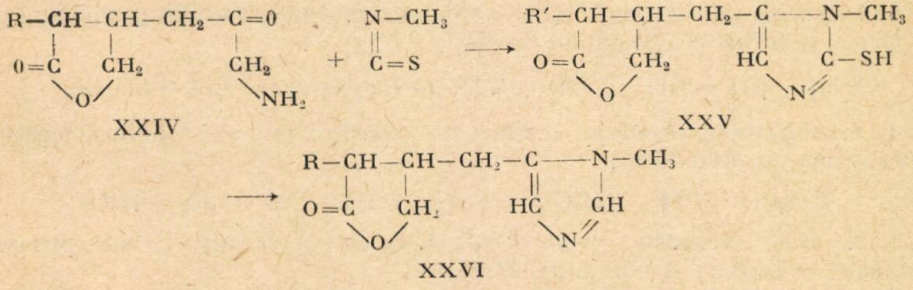
mandabil să se pornească dela substanţe în care, la închiderea ciclului imidazolic, poziţiile 1,5 să fie anticipat ocupate cu substituenţii respectivi, deoarece şi substituirile directe în ciclul imidazolic duc adeseori şi la derivaţi disubstitui în 3,5, datorită proprietăţii combinaţiilor imidazolice de a reacţiona în două forme tautomere.



Într'o lucrare mai recentă, se foloseşte o metodă nouă de închidere a ciclului imidazolic, utilizându-se iso-tiocianat alchilic, reacţia având loc după schema:



Pe această cale, condensând amino-metil-homo-pilopil-cetona (XXIV) cu metil-iso-tiocianat se obţine 2 mercapto-pilocarpina (XXV), care prin oxidare conduce cu randamente bune la pilocarpină (XXVI)



Fără a epuiza seria lucrărilor publicate în ultimii ani de acest valoros chimist sovietic, este necesar de a mai menţiona că, în colaborare cu T. F. Dankova, T. N. Bokova, A. E. Petruşcenko, I. A. Ilstein şi

N. I. Svetov, Preobrajenski a sintetizat o serie de derivaţi cu structură asemănătoare acelora care sunt presupuşi ca prezenţi în molecula colchicinei. Aceste sinteze au fost făcute, atât pentru a se stabili structura colchicinei, cât şi pentru a cunoaşte care sunt aranjamentele atomice active din molecula colchicinei, care prezintă un interes deosebit din punct de vedere biologic.

C. HÖLSZKY

Din lucrările lui ***I. A. Gorin***

Iurii Alexandrovici Gorin, elevul lui S. V. Lebedev şi continuatorul operei lui, a fost laureat al Premiului Stalin pe 1951, pentru studiul procesului de transformare catalitică a alcoolilor în hidrocarburi din seria divinilului.

Importanţa teoretică a acestui proces constă în cunoaşterea amănunţită a transformării moleculelor organice pe catalizatorul mixt al lui S. V. Lebedev, în cunoaşterea mecanismului acestei reacţii şi în stabilirea rolului fiecărei componente în parte a catalizatorului în procesul de formare a divinilului.

Din punct de vedere practic, studiile lui I. A. Gorin au dat posibilitatea unei cunoaşteri mai adânci a problemelor strâns legate de obţinerea industrială a cauciucului sintetic, ca, de exemplu, calitatea alcoolului folosit, regimul de lucru, timpul de funcţionare a catalizatorului. De asemenea, studiile lui Gorin au ajutat atât la perfecţionarea catalizatorului folosit în acest scop, cât şi la obţinerea de homologi ai divinilului, materii prime foarte interesante în industria cauciucului sintetic.

Ca rezultat al cercetărilor făcute, I. A. Gorin propune următoarea schemă pentru transformarea alcoolului etilic în divinil, schemă verificată de el în mod experimental:

1) formarea aldehidei acetice pe componenta dehidrogenantă a catalizatorului

$$CH_3 - CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + 2H$$

2) condensarea aldehidei obţinute, care este însoţită de eliminarea apei şi formarea aldehidei crotonice

$$CH_3CHO + CH_3CHO \longrightarrow CH_3CHOH - CH_2 - CHO + CH_3CH = CH - CHO + H_2O$$

3) reducerea grupării carbonilice a aldehidei crotonice cu hidrogenul eliminat de alcool şi formarea alcoolului crotilic:

$$CH_3 - CH = CH - CHO + 2H \longrightarrow CH_3 - CH = CH - CH_2OH$$

4) deshidratarea alcoolului crotilic, însoţită de o migrare a dublei legături şi de formarea divinilului:

$$CH_3CH = CH - CH_2OH \longrightarrow CH_2 = CH - CH = CH_2 + H_2O$$

I. A. Gorin extinde reacţia lui Lebedev şi la alţi alcooli primari, secundari şi terţiari şi stabileşte 11 reguli.

Această serie de cercetări efectuate de Gorin are o mare importanţă practică, deoarece prin ea au putut fi obţinuţi, în condiţii optime, homologi ai divinilului, materii prime noi în industria cauciucului sintetic.

Pentru a face ca procesul de transformare a alcoolilor în hidrocarburi dietilenice să se producă în mod selectiv, G o r i n a studiat formarea produselor secundare în acest proces şi a stabilit că aldehida acetică şi crotonică sunt produse intermediare, iar etilenul este un balast al procesului. De asemenea, G o r i n prezintă 9 scheme pentru explicarea apariţiei pseudobutilenului, a metiletilcetonei, a aldehidelor şi alcoolilor cu C_6, a hexadienului, a combinaţiilor cu C_8 şi explică formarea cărbunelui pe suprafaţa catalizatorului.

Pentru importantul aport adus atât pe tărâm ştiinţific, cât şi pe cel practic, prin studiile pe care le-a făcut, I. A. G o r i n a fost distins cu Premiul Stalin pe anul 1951.

ALLA MODESTINU

PREMIILE DE STAT ÎN CHIMIE PE ANII 1950—1951

Printr'o Hotărîre a Consiliului de Miniştri şi a Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Român, o serie de oameni de ştiinţă, tehnicieni, artişti şi literaţi din ţara noastră au fost distinşi cu Premiul de Stat pe anii 1950—1951, pentru diferite lucrări şi realizări importante pe tărâmul ştiinţei şi artei noastre naţionale. Decernarea acestor premii reprezintă o nouă dovadă a atenţiei şi grijii pe care Partidul şi Guvernul o acordă oamenilor de ştiinţă şi tuturor celor ce activează pentru desvoltarea ştiinţei şi culturii în Patria noastră.

In scopul stimulării activităţii de cercetare ştiinţifică a chimiştilor noştri şi în vederea cunoaşterii de către aceştia a celor mai valoroase realizări din acest domeniu, publicăm mai jos scurte recenzii ale lucrărilor pentru care laureaţii Premiului de Stat pe anii 1950—1951—din domeniul chimiei—au primit această înaltă distincţie.

Pentru bogata sa activitate ştiinţifică şi în deosebi pentru cercetările efectuate în cursul anilor 1950—1951, Acad. Gh. Spacu a primit înaltul titlu de laureat al Premiului de Stat clasa I-a, pe anul 1952. Această distincţie reprezintă totodată şi încoronarea unei activităţi laborioase, desfăşurată neîntrerupt de-a-lungul a 40 de ani de muncă susţinută, în care timp Acad. Gh. Spacu a publicat peste 230 de lucrări, a căror importanţă teoretică şi practică este unanim recunoscută.

Cercetările întreprinse în domeniile cele mai variate ale chimiei anorganice şi analitice, s'au concentrat în mod special asupra problemelor chimiei combinaţiilor complexe. Astfel, a fost stabilită structura diferitelor combinaţii anorganice din grupa aşa numitelor săruri duble, dovedindu-se că în stare solidă, acestea sunt combinaţii de ordin superior, care posedă molecule complexe. Cercetările au fost extinse şi asupra unor combinaţii numeroase din clasa sulfaţilor, clorurilor, bromurilor, iodurilor, seleno-cianaţilor, tio-cianaţilor etc.

Efectuând studiul unor sisteme chimice eterogene, de diferite săruri în soluţie, cum sunt tio-sulfaţii, tio-arseniaţii, tio-antimoniaţii, tio-molibdaţii, tio-wolframaţii, seleno-antimoniaţii, hetero-polisărurile, antimono-tartraţii, hidroxo-antimoniaţii, hidroxo-stanaţii, hidroxo-platinaţii etc., Acad. Gh. Spacu a descoperit numeroase clase de combinaţii necunoscute încă în literatură, dovedind totodată şi formulele respective de constituţie.

O altă problemă urmărită a fost structura derivaţilor de difenil, obţinând pentru prima oară combinaţii complexe cu aceste amine.

Pe lângă procedeele chimice de lucru, a utilizat în aceste cercetări cele mai variate metode fizico-chimice, efectuând, în scopul determinării structurii chimice a substanţelor, studii tensimetrice, potenţiometrice, refractometrice şi spectrofotometrice.

Rezultatul acestor variate cercetări a fost sintetizarea, de către Acad. Gh. Spacu şi colaboratorii săi, a peste 800 de combinaţii noi şi stabilirea sau verificarea constituţiei a numeroase săruri din diferite clase.

In domeniul chimiei analitice, importanţa lucrărilor Acad. Gh. Spacu constă în descoperirea şi punerea la punct a unor metode noi şi foarte comode de analiză chimică calitativă şi cantitativă, în vederea identificării, separării şi dozării celor mai diferite elemente. In această direcţie, au fost imaginate o serie de metode rapide gravimetrice, care se bazează pe formarea de combinaţii complexe cu diferiţi cationi sau anioni, combinaţii ce se separă cantitativ din soluţie, cu viteza unor reacţii ionice. Avantajul indiscutabil al unor asemenea metode de analiză constă în faptul că, cele mai multe dintre combinaţiile complexe rezultate posedă o greutate moleculară mare, ceea ce duce la o creştere remarcabilă a preciziei dozărilor, erorile fiind reduse la minimum. Reacţiile care stau la baza formării acestor compuşi se produc cu o viteză mare, ceea ce permite efectuarea unei analize într'un timp foarte scurt; pe lângă aceasta, reacţiile fiind foarte sensibile, multe dintre metodele analitice ale Acad. Gh. Spacu sunt totodată şi metode de dozare microchimică. In sfârşit, aceste reacţii au adeseori un caracter selectiv, ceea ce a dus la descoperirea unor noi mijloace de separare cantitativă a diferitelor elemente, mijloace cu mult mai comode şi precise decât cele cunoscute anterior în literatura de specialitate. Aceste procedee au deschis drum nou în analiza chimică, drum care astăzi este urmat de numeroşi cercetători.

Pe lângă aceste rezultate care ilustrează valoarea teoretică şi practică a cercetărilor întreprinse de Acad. Gh. Spacu, activitatea sa pe plan ştiinţific se îmbină armonios cu preocuparea continuă pentru formarea unor noi cadre de specialişti, capabili să ocupe funcţii de răspundere în institutele de cercetări, institutele de învăţământ superior sau diverse laboratoare din industria noastră chimică. Ca profesor şi conducător ştiinţific, a format un număr însemnat de chimişti valoroşi, care aduc astăzi, la rândul lor, o contribuţie importantă la construirea socialismului în Patria noastră.

In anii 1950—1951, cercetările întreprinse de Acad. Gh. Spacu şi colaboratorii săi s'au îndreptat în special în direcţia găsirii unor metode noi pentru simplificarea şi îmbunătăţirea studiului şi analizei aliajelor metalice, precum şi pe calea obţinerii unor noi şi interesante combinaţii complexe.

Astfel, Acad. Gh. Spacu, împreună cu C. Cristea-Gheorghiu, indică două procedee rapide de separare a Cu de Cd, respectiv a Cu de Zn şi dozarea gravimetrică a acestor elemente. Aceste metode de lucru găsesc o largă aplicabilitate în analiza aliajelor de cupru. Principiul ambelor metode constă în adaptarea şi combinarea metodei Rivot de dozare a Cu sub formă de CuSCN şi a metodei Gh. Spacu şi Dick de dozare a Cd, respectiv a Zn sub formă de $[CdPy_2(SCN)_2]$, respectiv $[ZnPy_2(SCN)_2]$. In soluţia unor săruri de Cu şi Cd, sau Cu şi Zn, se separă iniţial, în prezenţă de acid sulfuros, combinaţia CuSCN, după filtrarea căreia, prin adăugare de piridină, se separă cantitativ din soluţie $[CdPy_2(SCN)_2]$ respectiv $[ZnPy_2(SCN)_2]$. Atât în cazul separării Cu de Cd, cât şi în cel al separării Cu de Zn, întreaga analiză se poate efectua în cel mult o oră, cu o eroare maximă de 0,07%.

Acad. Gh. Spacu, împreună cu Th. Pirtea, prezintă într'o serie de comunicări, mai multe metode de analiză gravimetrică, în care se utilizează pentru diferite elemente, reactivul mercapto-benz-tiazol, $C_7H_4NS_2H$ și anume sarea de sodiu $(C_7H_4NS_2)Na$. Cu ajutorul acestui reactiv, utilizat încă din 1935 pentru prima oară de Acad. Gh. Spacu, autorii au pus la punct o metodă de dozare a Al, sub formă de $(C_7H_4NS_2)_3Al$, o alta pentru dozarea Th, sub formă de $(C_7H_4NS_2)_4Th$, precum și două metode de separare cantitativă: una pentru separarea Al de Mg, prin precipitarea aceleiași combinații $(C_7H_4NS_2)_3Al$, precipitare ce nu este împiedecată de prezența ionilor de Mg; o a doua pentru separarea Be de Mg și metalele alcaline, prin formarea combinației $C_7H_4NS_2BeOH$, care are loc în mod cantitativ, chiar în prezența celorlalte elemente indicate mai sus. Cu ajutorul acestui reactiv, deci, se obțin niște săruri complexe intern, care se remarcă prin marea lor greutate moleculară și ușurința cu care pot fi separate din soluție. Aceasta face ca — în toate cazurile menționate — modul de lucru să fie simplu și comod, metodele de separare și dozare gravimetrică a acestor elemente fiind totodată dintre cele mai rapide și precise, cunoscute până în prezent în literatură.

In colaborare cu D. Pirtea, Acad. Gh. Spacu prezintă, tot în cadrul cercetărilor efectuate în cursul anilor 1950—1951, două metode de separare și dozare gravimetrică a Cu — în primul caz, în prezență de Bi sau Bi, Sb și Sn, în al doilea caz, în prezență de Fe și Al. Utilizând acidul tartric, se pot menține în soluție celelalte elemente, sub formă de tartrați solubili și tratând amestecul de săruri cu $SCNNH_4$ și piridină, are loc numai precipitarea cantitativă — la temperatura obișnuită — a combinației $[CuPy_2(SCN)_2]$, care poate fi ușor filtrată și cântărită chiar sub această formă, după uscare în vid, într'un creuzet filtrant.

Față de celelalte procedee cunoscute până în prezent și care sunt, de cele mai multe ori, greoaie, necesitând operații îndelungate, metodele de față prezintă avantajul de a fi foarte rapide și, totodată, deosebit de precise.

Multe din metodele analitice cu totul originale ale Acad. Gh. Spacu sunt utilizate curent în diferitele laboratoare din țară și străinătate și acceptate ca metode speciale de Comisiile de Stat de Standardizare din R. P. R., U.R.S.S. și alte state.

Intr'o lucrare publicată în colaborare cu Sanda Lupan, Acad. Gh. Spacu indică o nouă metodă gravimetrică de dozare a Mn în prezență de Fe și Al. Metoda se bazează pe formarea combinației complexe $[MnPy_4(SCN)_2]$, când se tratează soluția amestecului de săruri cu $SCNNH_4$ și piridină. Ionii de Fe și Al sunt menținuți în soluție datorită prezenței acidului tartric. Precipitarea trebue făcută la temperatura de 5—7°C, soluția fiind saturată cu eter pentru a împiedeca solubilizarea precipitatului format, de către tartratul de piridină, ce ia naștere prin neutralizarea acidului tartric cu piridină. Analiza poate fi terminată într'o oră și jumătate și ea duce la rezultate foarte precise.

Impreună cu aceeași colaboratoare, Acad. Gh. Spacu aduce contribuții importante la studiul hexa-hidroxo-plumbaților, realizând totodată sinteza unei noi clase de combinații complexe. Astfel, se stabilește definitiv că seria de combinații complexe ale Pb tetravalent, ce erau considerate a fi niște meta-plumbați de forma PbO_3^{2-}, sunt de fapt, hexa-hidroxo-plumbați ce conțin, toate, anionul hexacoordinat $[Pb(OH)_6]^{2-}$.

S'au obţinut combinaţiile noi:

$$[Pb(OH)_6]\,[Cu(H_2O)_2]\ ;\ [Pb(OH)_6]\,[Mn(H_2O)_2]$$
$$[Pb(OH)_6]\,[Ni(H_2O)_2]\ ;\ [Pb(OH)_6]\,[Cd(H_2O)_2]$$
$$[Pb(OH)_6]\,[Co(H_2O)_2]\ ;\ [Pb(OH)_6]\,[Zn(H_2O)_2]$$
$$[Pb(OH)_6]\,[Ca(H_2O)_2]$$

Totodată, cu triclorura hexa-amino-cobaltică s'a obţinut combinaţia:

$$\begin{matrix}(NH_4)\,[Pb(OH)_6] & \diagdown \\ (NH_4)\,[Pb(OH)_6] & -Co \\ (NH_4)\,[Pb(OH)_6] & \diagup\end{matrix}$$

Constituţia acestor compuşi a fost stabilită pe baza datelor analitice obţinute şi a proprietăţilor prezentate de aceste substanţe.

In sfârşit, studiind o clasă de combinaţii complexe — hexa-cloro-plumbaţii — Acad. Gh. Spacu, împreună cu M. Rădăcină-Brezeanu, dovedeşte că, combinaţiile cloro-plumbice, semnalate în literatură ca fiind săruri duble, trebue formulate ca nişte combinaţii complexe conţinând anionul $[PbCl_6]^{2-}$, acest anion rămânând ca atare în reacţiile ce au loc între $[PbCl_6]Me^{I}_2$ şi diferite metal-ammine. Autorii au obţinut astfel o nouă clasă de combinaţii complexe: hexa-cloro-plumbaţii cobalti-amminici, sintetizând doi isomeri geometrici de structură $[PbCl_6]\,[Cl_2Coen_2]_2$ şi combinaţiile:

$$[PbCl_6]\,[Cl_2CoPy_4]_2\ ;\ [PbCl_6]\,[Co(NH_3)_6]\,NO_3.3H_2O;$$
$$[PbCl_6]\,[Co(NH_3)_6]NO_3\ ;\ [PbCl_6]\,[Co\ en_3]\,Cl.H_2O,$$

precum şi combinaţia

$$[PbCl_6] = [Co(NH_3)_6] - O - [Co(NH_3)] = [PbCl_6];$$

a cărei analiză a dus la concluzia că molecula sa este binucleară şi conţine o punte de oxigen.

★

Academicianul Radu Cernătescu a fost distins cu Premiul de Stat pe anii 1950—1951, pentru lucrarea *Acţiunea bactericidă « in vitro » a compuşilor cloroiodici ai diferitelor baze organice cu azot în nucleu.*

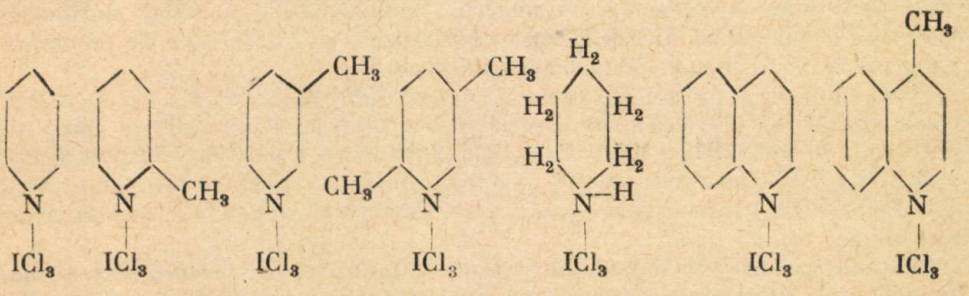
In două Comunicări, prezentate în cursul anilor 1949 şi 1950, Acad. R. Cernătescu, împreună cu colaboratorii săi, a anunţat sintetizarea unor compuşi de forma Bază. ICl_3, în care baza reprezintă piridină, chinoleină, picolină sau un alt compus organic, conţinând un atom de azot care face parte dintr'un lanţ închis.

Pentru sintetizarea acestor combinaţii, autorul a utilizat două metode:

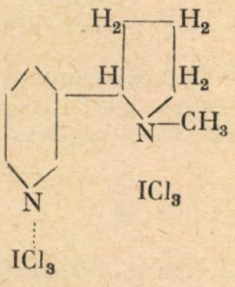
Prima metodă constă în a trata baza organică în soluţie apoasă sau clorhidrică—după cum este sau nu solubilă în apă—cu o soluţie de acid iodic în apă, adăugând ulterior acid clorhidric concentrat. Compuşii se separă sub forma unor substanţe de coloare galbenă, solubile în apă, acetonă sau alcool, care se filtrează la trompă şi se usucă în aer sau în exicator, pe hidroxid de potasiu.

A doua metodă de preparare a acestor combinaţii constă în barbotarea unui curent de clor într'o soluţie a bazei organice în tetraclorură de carbon, la care s'a adiţionat o cantitate calculată de iod. Acest al doilea procedeu de sinteză prezintă avantajul de a da un randament mai bun, însă nu poate fi aplicat în mod general, deoarece nu toate bazele organice utilizate sunt solubile în tetraclorură de carbon.

Au fost obţinuţi următorii compuşi:



Cu acele substanţe organice, care conţin doi atomi de azot ce aparţin unui lanţ închis, s'au putut obţine combinaţii conţinând două grupări ICl_3, cum ar fi de pildă cu nicotina:



Autorii constată totodată că acele baze organice în care se găsesc atomi de azot aparţinând unui lanţ deschis, nu pot forma combinaţii de tipul Bază. ICl_3.

Substanţele sintetizate se caracterizează printr'o mare activitate chimică, funcţionând ca şi triclorura de iod, ca oxidanţi şi halogenanţi energici. In apă, compuşii Bază. ICl_3 prezintă reacţie acidă, datorită descompunerii lor parţiale sau totale în bază şi grupări ICl_3, care hidrolizează. Gradul de hidroliză depinde de timp, de concentraţia în triclorură de iod şi de aciditatea soluţiei.

Pentru stabilirea constituţiei acestor compuşi, s'a pus problema de a se alege una din cele două structuri:

Bază. ICl_3

sau

Bază $HCl.ICl_2$.

Cea de a doua formulă fusese indicată de cercetătorul D i e, pentru un compus obţinut prin saturarea unei soluţii apoase de iodhidrat de piridină cu clor.

Deoarece analiza chimică nu a dus la rezultate concludente în această privinţă, autorul a demonstrat că substanţele nou sintetizate au constituţia Bază. ICl_3, prin următoarele considerente:

— Examinând acțiunea oxidantă a acestor compuși asupra tiosulfatului de sodiu și acidului arsenios, s'a ajuns la concluzia că în molecula acestor substanțe există patru atomi de halogen activi și nu trei, cum ar fi reieșit pe baza formulei indicate de D i e.

— Formula de tipul Bază $HCl.ICl_2$ este puțin probabilă, ea fiind în contradicție cu ceea ce se cunoaște în privința valenței iodului.

— In sfârșit, al doilea procedeu de sinteză, descoperit de autor, elimină cu totul presupunerea existenței în molecula compusului a acidului clorhidric, conform formulei Bază $HCl.ICl_2$, care nu intervine nici în metoda de preparare și care nu se poate forma nici în decursul sintezei.

In Comunicarea prezentată în cursul anului 1951, Acad. R. C e r n ă t e s c u și colaboratorii săi arată că au studiat puterea antiseptică a șapte dintre compușii sintetizați în anii 1949—1950: $C_5H_5N.ICl_3$(piridina), $C_5H_4CH_3N.ICl_3$(picolina), $C_5H_3(CH_3)_2N.ICl_3$(lutidina), $C_{10}H_{14}N_2.(ICl_3)_2$(nicotina) $C_5H_{11}N.ICl_3$(piperidina), $C_6H_4Cl_2NCOOH.ICl_3$(acidul nicotinic), și un derivat cloroiodic de hexa-metilen-tetramină.

Față de triclorura de iod, ale cărei proprietăți antiseptice se cunoșteau de mai înainte, noile substanțe sintetizate prezintă avantajul de a fi mult mai stabile, prezentând totodată o putere bacteriostatică și bactericidă superioară fenolului.

Puterea lor antiseptică a fost studiată prin metoda indicelui fenolic și prin acțiunea lor asupra culturilor, în bulion, a diferite bacterii Gram pozitive și negative.

Autorii au ajuns la concluzia că acești compuși prezintă o acțiune antiseptică destul de variată, care se datorește nu numai grupării ICl_3, ci și, în mare măsură, influenței exercitate de prezența bazei organice respective asupra moleculei complexe.

★

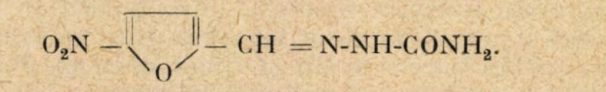
Pentru deosebitele lucrări în domeniul derivaților nitro-furanului cu acțiune antimicrobiană, colectivul format din C. D. N e n i ț e s c u, C. B u c u r și M. B a l ș, a primit Premiul de Stat pe anii 1950—1951.

Incă din anul 1944, s'au publicat cercetări chimico-farmaceutice în tuberculoză asupra unor derivați ai acidului furancarbonic.

Incepând din anul 1947, C. D. N e n i ț e s c u și C. B u c u r au sintetizat următorii derivați ai nitro-furanului:

1) Nitro-furanul
2) Acidul 5-Nitro-2-furoic
3) 5-Nitro-2-furfuraldoxima
4) 5-Nitro-2-furfurolul
5) 5-Nitro-2-furfuraldehid-semicarbazona
6) 0-Acetil-5-nitro-furfuraldoxima
7) 5-Nitro-2-furoil-N-acetil-amida
8) 5-Nitro-2-furoil-nitrilul
9) 5-Nitro-2-furoil-amida
10) 5-Nitro-2-furoatul de dietil-amino-etanol
11) 5-Nitro-2-furoil-amino-tiazol
12) Acidul 5-Nitro-2-furfuriliden-p-amino-benzoic
13) Esterul etilic al acidului precedent
14) 5-Nitro-2-furfuriliden-sulfanil-amida
15) 5-Nitro-2-furfuraldehid-tio-semicarbazona.

Aceste substanţe au fost cercetate din punct de vedere bacteriostatic şi farmacologic [1]). Incercările au arătat că dintre toate aceste substanţe, cea mai aptă pentru a fi utilizată ca medicament antimicrobian este 5-Nitro-2-furfuraldehid-semicarbazona, cu următoarea formulă:



Dintre celelalte substanţe, unele au o acţiune bacteriostatică *in vitro*, mai puternică decât această semicarbazonă şi anume substanţele Nr. 3, 6 şi 9. In schimb, ele devin repede inactive, atunci când ajung în sânge. De asemenea este foarte activă substanţa Nr. 8, care însă este toxică.

Procedeul descris în literatură pentru prepararea nitro-furanului constă în nitrarea furfurolului cu acid azotic fumans în prezenţa anhidridei acetice. Produsul intermediar obţinut se transformă apoi, prin tratare cu piridină şi prin alte operaţii, în nitro-furfurol, care apoi trece în semicarbazonă. Acest procedeu prezintă mari dificultăţi tehnice la aplicarea pe scară mai mare, deoarece este necesară o distilare în vid a nitro-furfurolului, care are proprietăţi explosive. Utilizarea unei cantităţi mari de anhidridă acetică (16 kg pentru 1 kg nitrofuran) scumpeşte mult produsul.

Noul procedeu reprezintă o metodă originală de fabricaţie, având următoarele caracteristici: furfurolul se transformă întâi în oxima sa, prin tratare cu o soluţie de nitrit de sodiu, carbonat de sodiu şi bioxid de sulf. Oxima furfurolului se nitrează apoi prin tratare cu un amestec nitrant obişnuit (amestec de acid azotic şi acid sulfuric), obţinându-se 5-Nitro-2-furfuraldoxima. 5-Nitro-2-furfuraldoxima se transformă în semicarbazonă direct prin tratare cu clorhidrat de semicarbazidă, fără a mai fi necesară izolarea nitro-furfurolului (furfurolul ca atare nu se poate nitra direct cu amestec nitrant, deoarece se descompune imediat în contact cu acest reactiv).

Avantajul principal al noului procedeu constă în aceea că se elimină utilizarea unor reactivi scumpi, cum este anhidrida acetică sau a unora care nu se fabrică încă în ţară, cum este piridina.

Din punctul de vedere al materiilor prime, nitro-furanul se poate deci prepara în ţară în orice cantitate, utilajul necesar fiind relativ simplu.

Din studiile bacteriostatice şi clinice făcute cu nitro-furan, rezultă următoarele:

Nitro-furanul se poate aplica atât în tratamentul local, cât şi în tratamentul general.

In tratament local, nitro-furanul este indicat în majoritatea infecţiilor (cu excepţia celor provocate de bacilul piocianic şi de pneumococ). Se poate aplica în plăgi seroase, cavităţi naturale, abcese, empieme etc. Indicaţiile principale sunt: arsuri, plăgi ale părţilor moi, osteomielite, abcese, flegmoane etc. Intraperitoneal se utilizează în flegmoane apendiculare, rupturi intraperitoneale de piosalpin şi de rect şi preventiv în rezecţia de rect.

In tbc. se poate face un tratament local al pleureziilor şi empiemelor tuberculoase şi al focarelor de tuberculoză osoasă (eventual după evidare chirurgicală). In empieme şi abcese pulmonare cu piogeni banali, s'au obţinut uneori rezultate bune, ca şi în afecţiuni oto-rino-laringologice şi dermatite.

[1]) Cercetările au fost efectuate în Clinica de boli infecţioase a Spitalului de Stat Nr. 1 din Bucureşti.

In tratament general, nitro-furanul a dat rezultate bune în febra tifoidă, în disenterie bacilară rezistentă la sulfamide, în uretrita blenoragică acută, precum și în enteritele sugarilor, unde s'au obținut rezultate deosebit de bune.

Din considerații teoretice, rezultă că nitro-furanul ar putea fi folosit cu succes în holeră și în unele forme de tularemie. Este probabil ca nitro-furanul să poată da rezultate bune și în alte afecțiuni, deoarece, din lipsă de material, medicamentul a fost relativ puțin folosit până acum.

Nitro-furanul este practic netoxic pentru om (doza curativă fiind o zecime din doza letală 50%).

Din cele de mai sus, rezultă că nitro-furanul este un medicament cu acțiune antimicrobiană ce nu poate fi înlocuit cu antibioticele obișnuite (penicilină) și nici cu sulfamide, având unele utilizări specifice.

Trebue menționat, în mod special, tratamentul febrei tifoide cu nitro-furan, tratament introdus pentru prima oară de Matei Balș. Prin tratament cu nitro-furan, mortalitatea poate fi scăzută la 1—2%, iar durata boalei scurtată dela 30 zile la 17 zile.

Pericolul producerii epidemiilor de febră tifoidă este deosebit de mare în aglomerările mari de oameni, cum ar fi șantiere, cazărmi etc. Este recomandabil ca în aceste locuri să existe cantități de nitro-furan în stoc, spre a se putea combate epidemiile rapid, oriunde se ivesc. De asemenea, trebue avută în vedere aplicarea posibilă a nitro-furanului în marea chirurgie.

★

Pentru lucrarea *Fabricarea acizilor grași prin oxidarea parafinelor*, s'a decernat premiul de Stat clasa I-a pe 1950—1951 unui colectiv compus din:

Drimuș Iosif — Olteanu Petre
Klang Marcel — Ciolan Ion
Manasse Yvonne — Haimsohn Sigismund

Lucrarea a fost începută în anul 1950 prin consultarea celor 426 de publicații din acest domeniu. Experiențele efectuate în cursul anului 1950 au avut un caracter orientativ. Abia în cursul anului 1951, în urma primirii de către cercetători a lucrării profesorului sovietic A. M. Tovbin, privind această problemă, experiențele au luat un caracter mai concret și au trecut în faza de laborator în Decembrie 1951. Avându-se în vedere marea importanță practică a acestei probleme, cercetătorii au avut la dispoziție tot ceea ce era necesar, pentru ca ei să-și poată continua lucrările în cele mai bune condiții.

Lucrările în fază pilot au fost începute în Ianuarie 1952 și terminate în șase luni, un termen foarte scurt pentru o instalație compusă din 8 agregate, dintre care unele confecționate din oțel antiacid, iar altele lucrând în condiții deocamdată neobișnuite în industria noastră de sinteză.

Materia primă din care se fabrică acizii grași poate proveni din mai multe surse:

1. Parafina din păcurile parafinoase, un material în care țara noastră este extrem de bogată.

2. Parafina din gudroanele de semicocs, un material din care, în viitor, vom avea desigur importante cantități.

3. Parafina sintetică obținută prin hidrogenarea oxidului de carbon, un material de care se servește, de exemplu, industria acizilor grași din Republica Democrată Germană. Problema fabricării sale nu se pune în țara noastră, care

dispune din abundenţă de păcura parafinoasă. Procesul de fabricaţie necesită o parafină care să conţină hidrocarburi parafinice liniare în proporţie de 95%, având catene de 20...40 atomi de carbon.

Aceste hidrocarburi sunt rupte prin oxidare catalitică, executată prin barbotarea aerului în massa de parafină topită la 110°C. Operaţia durează 20 de ore. In masa oxidată se găsesc numeroase substanţe, ca:

1. Acizi graşi liberi, începând dela acidul formic şi acetic, până la acizi cu 25—30 de atomi de carbon. Aceşti acizi provin din ruperea oxidativă a lanţurilor parafinice în puncte mai apropiate sau mai depărtate de capetele catenelor.
2. Esteri ai acizilor graşi
3. Alcooli graşi
4. Oxiacizi şi lactone
5. Aldehide, cetone, cetoacizi, eteri etc.
6. Parafină neintrată în reacţie.

Separarea şi valorificarea acestor produse constitue o problemă industrială grea. Parafina neintrată în reacţie recirculă, împreună cu aldehidele şi cetonele. Lactonele, oxiacizii şi cetoacizii se transformă, printr'un tratament termic în acizi graşi saturaţi sau nesaturaţi. Alcoolii graşi sunt separaţi şi valorificaţi.

Acizii graşi bruţi se distilă fracţionat şi se valorifică după cum urmează:

1. $C_1 \ldots C_5$ în industriile chimică, textilă, de pielărie, ca esteri de celuloză, la fabricarea silicagelului etc.
2. $C_6 \ldots C_{10}$, pentru fabricarea plastifianţilor
3. $C_{11} \ldots C_{20}$, în industria săpunului
4. $> C_{21}$, pentru ceruri artificiale.

Acizii graşi $C_{10} \ldots C_{20}$ constitue 2/3 din totalitatea produselor obţinute Printr'o valorificare complexă, preţul acestor acizi nu depăşeşte pe cel al grăsimilor naturale. Din punct de vedere calitativ, aceşti acizi sunt identici cu acizii uleiului de cocos. Din punct de vedere chimic se deosebesc de ei prin faptul că au şi acizi cu număr impar de atomi de carbon, motiv pentru care noi nu-i recomandăm pentru fabricarea grăsimilor alimentare (după esterificarea cu glicerină sintetică obţinută din gazele de cracare).

Acizii graşi sintetici vor putea să înlocuiască grăsimile naturale din sectorul industrial, rămânând ca acestea să satisfacă numai nevoile sectorului alimentar.

Cum necesitatea de grăsimi a crescut, fabricarea acizilor graşi sintetici va deveni în viitor o industrie extrem de importantă, mai ales că baza sa de materii prime este practic nelimitată.

★

Valoroasa activitate ştiinţifică a celor ce au fost distinşi cu înaltul titlu de laureaţi ai Premiului de Stat pe anii 1950—1951, constitue un exemplu şi totodată un imbold pentru toţi chimiştii tineri din ţara noastră, care sunt dornici să-şi pună cunoştinţele şi întreaga putere de muncă în slujba construirii bazei economice a socialismului în Republica Populară Română.

RECENZII

A. M. DÎMOV, *Analiza tehnică a minereurilor şi metalelor*. Traducere din limba rusă. Editura Tehnică, Bucureşti, 1952, 528 p., 190 foto.

După traducerea din anul trecut a valorosului manual *Analiza minereurilor de fier şi mangan* a lui V. S. Sîrokomski, tratatul de faţă pe care ni-l dă Editura Tehnică completează un gol care se făcea din ce în ce mai simţit în literatura tehnică de chimie analitică din limba română.

Profesorul A. M. Dîmov, dela Institutul de Oţel « I.V. Stalin » din Moscova, întruneşte calităţile unui bun chimist analist (cu o practică vastă) cu cea a unui pedagog excelent. Tratatul, ajuns în U.R.S.S. la a cincia ediţie în timp de două decenii, se situează, prin calitatea conţinutului şi formei didactice de expunere, pe linia clasicelor tratate de analiză chimică ale lui N. A. Mensutkin, « creatorul chimiei analitice în Rusia » (traduse în multe limbi străine şi tipărite în Rusia în zece ediţii) şi a tratatelor moderne de analiză gravimetrică şi volumetrică ale lui N. A. Tananaev.

Cartea se adresează atât chimiştilor analişti din laboratoarele fabricilor şi uzinelor, ori din institutele de cercetări, cât şi studenţilor cu specialitatea în metalurgie, chimie, geologie etc. din institutele de învăţământ superior.

Autorul arată în prefaţă considerabila contribuţie a savanţilor ruşi, la desvoltarea ştiinţei chimiei în general şi a chimiei analitice în special, începând cu M. V. Lomonosov şi D. I. Mendeleev, până la contemporanii noştri N. D. Zelinski, A. N. Nesmeianov, I. I. Cerniaev, N. S. Kurnakov, B. V. Nekrasov, I. M. Korenman ş. a.

Tratatul cuprinde următoarele trei mari capitole.

In cca 90 de pagini sunt expuse generalităţile. Urmează apoi capitolul *Metalurgia fierului* împărţit în trei subcapitole: A. Analiza materiei prime şi a sgurilor metalurgice, tratat în cca 80 de pagini, B. Analiza feroaliajelor, cuprinzând cca 60 de pagini, şi C. Analiza fontelor şi a oţelurilor, având o desvoltare de cca 95 de pagini. Capitolul al treilea, *Metalurgia neferoasă*, cuprinde cca 50 de pagini. Tratatul se termină cu o anexă, în care sunt date diferite reguli practice şi tabele, după cum vom arăta mai departe.

In partea generală, autorul expune într'un prim subcapitol principiile şi scopul analizei tehnice şi ştiinţifice, clasificarea industrială a metodelor de analiză chimică şi unificarea metodelor tehnice, aplicarea la controlul fabricaţiei, apoi diferenţele (toleranţele) admise la analiza fontelor şi oţelurilor, precum şi un studiu asupra etaloanelor standard din U.R.S.S., de minereuri, sguri, fonte, oţeluri, fero-aliaje, metale neferoase, dând compoziţia câtorva dintre ele.

In al doilea subcapitol din partea generală, sunt studiate sumar bazele teoretice ale metodelor fizico-chimice de analiză, astfel încât ele să poată fi efectuate practic cu aceste metode, indicate în capitolele următoare. Astfel, sunt arătate principiile şi descrise aparatele de analiză potenţiometrică, colorimetrică vizuală şi cu elemente fotoelectrice, analiză prin electroliză şi analiză polarografică. Numeroase fotografii, schiţe şi diagrame ajută la cunoaşterea aparaturii şi a montajelor de lucru.

In cel de al treilea subcapitol sunt descrise amănunţit, însoţite de figuri şi diagrame, procedeele de luare a probelor medii primare şi finale, precum şi pregătirea lor pentru analiza chimică.

In ultimul subcapitol al părţii generale este arătat modul de executare a operaţiilor preliminare ale analizelor, anume eliminarea impurităţilor organice, uscarea probelor, apoi importanta operaţie de solubilizare a probelor, pe cale umedă cu acizi sau baze, ori prin desagregări pe cale uscată. Pentru

fiecare element întâlnit mai des precum și pentru unele aliaje principale, se dau metodele de a-l aduce în soluție. Interesantă și foarte folositoare este tabela care indică volatilitatea sărurilor metalelor și a metaloizilor mai frecvenți, la încălzirea lor cu acizi la 200—220°C. Este apoi foarte importantă tabela, pe 4 pagini, a celor 24 de amestecuri de fondanți utilizați în desagregări, în care sunt indicate cantitatea ce trebue cântărită, natura creuzetului în care se va face topirea (platină, fier, nichel, cuarț, porțelan etc.), precum și caracteristica fondantului (alcalin, acid, oxidant, reducător, sulfurant etc.) și la ce minereuri sau aliaje se întrebuințează. Urmează apoi o sistematizare și o generalizare a metodelor de separație chimică a elementelor.

In primul subcapitol din capitolul al doilea, sunt descrise amănunțit, astfel încât să poată fi înțelese și executate chiar de chimiști începători, metodele de analiză a materiei prime și a sgurilor din metalurgia fierului. Astfel, la analiza minereurilor sunt date metodele de dozare a fierului, a silicei, a oxidului de aluminiu (cântărit ca fosfat tribazic), a manganului, a fosforului, a sulfului, a zincului, a cromului și a arsenului.

Mai sunt arătate metodele de analiză a minereurilor de titan-magnetită, de wolfram (scheelita), a spatului (F_2Ca) și analiza calcarelor (inclusiv dolomite și magnezite).

Este descrisă apoi analiza sgurei, arătându-se dozarea siliciului, aluminiului, calciului, magneziului, oxidului de calciu liber, carburii, fluorurii și sulfurii de calciu, oxizilor feros, feric și a fierului metalic, a manganului și a cromului și, în sfârșit, analiza în faze (analiza rațională).

In cel de al doilea subcapitol sunt descrise metodele de analiză a fero-aliajelor și anume: fero-siliciu, fero-mangan, fero-crom, fero-wolfram, fero-molibden, fero-vanadiu, fero-titan, fero-zirconiu (fero-silico-zirconiu și silico-zirconiu), fero-niobiu și fero-bor.

In subcapitolul al treilea sunt descrise amănunțit metodele de analiză a fontelor și oțelurilor, arătându-se dozarea carbonului, grafitului, carbonului de recoacere, a sulfului, fosforului, manganului, siliciului, wolframului, cromului, vanadiului, nichelului, cobaltului, molibdenului, cuprului, titanului, aluminiului, zirconiului, niobiului, tantalului, beriliului, plumbului, arsenului, azotului și oxigenului. Sunt arătate apoi metodele de identificare calitativă a elementelor speciale.

In capitolul al treilea, ce cuprinde metalurgia neferoasă, sunt date metodele de analiză a nichelului comercial, a aliajelor de cupru (bronz, alamă), a aliajelor de aluminiu și a metalului de lagăre (Babit).

In anexă sunt expuse reguli practice de cântărire la balanța analitică, de manipulare a ustensilelor din platină, reguli de lucru cu acidul percloric, reguli pentru evitarea accidentelor (arsuri, intoxicări, explozii, incendii) și măsuri pentru primul ajutor; apoi recuperarea unor reactivi prețioși (acidul molibdenic, argintul), diferite rețete practice (chituri, cleiuri, unsori pentru vid, impregnarea meselor de laborator, cerneală și creion pentru scris pe sticlă etc.). Urmează apoi tabele cu greutățile specifice și concentrațiile acizilor clorhidric, sulfuric, azotic, acetic, și fosforic, apoi a hidroxizilor de sodiu, potasiu și a amoniacului, o tabelă cu factorii (și logaritmii lor zecimali) necesari pentru analiza gravimetrică și volumetrică, o tabelă de reducere la condițiile normale a volumelor de gaze (determinarea carbonului), tratatul terminându-se cu tabela greutăților atomice ale elementelor pe anul 1947. La sfârșit este dată și o bogată bibliografie recentă, cuprinzând în cele 73 de citate cele mai importante lucrări și tratate din acest domeniu de specialitate.

Metodele de analiză sunt descrise foarte lămurit, sunt însoțite de figuri, tabele și grafice (acolo unde este cazul). In general sunt alese una sau două metode — cele mai exacte, mai rapide și mai comode — din cele utilizate curent în practică, de obicei metode oficiale, standardizate, folosind cât mai des metode moderne de dozare fizico-chimică, sau de dozare sub formă de combinații complexe (cu oxină, cu ditizonă etc.).

Autorul nu se mulțumește numai cu arătarea exactă a principiilor metodei, a concentrațiilor reactivilor, evitând dubiul printr'o formulare precisă (de exemplu, acid azotic dens. 1,2: se amestecă 450 cm^3 NO_3H d = 1,4, cu 550 cm^3 apă etc.), cu descrierea lămurită a mersului analizei și arătarea formulei de calcul, ci acolo unde se folosesc reactivi mai rari sau greu de procurat, indică metoda lor de preparare (de exemplu, bismutatul de sodiu la dozarea manganului în fonte și oțeluri etc.).

Nu putem decât să recomandăm foarte călduros acest excelent tratat tuturor chimiștilor din fabrici și uzine, din institutele de cercetări științifice, studenților ca și celor cu veche practică, fiind siguri că absolut toți vor găsi foarte multe lucruri noi, pe care le vor putea aplica imediat, cu mult folos, în cercetările lor curente. Editura Tehnică a realizat și de această dată un succes, condițiile de execuție fiind foarte bune, clișeele clare, hârtia de bună calitate, iar limba clară și corectă.

V. Armeanu

P. L. SENOV, *Chimia farmaceutică*. Traducere din limba rusă. Editura de Stat pentru Literatura Ştiinţifică, Bucureşti, 1952, 463 p.

Manualul de chimie farmaceutică al profesorului P. L. S e n o v, doctor în ştiinţele farmaceutice, a cărui a III-a ediţie a apărut la Moscova în anul 1950, a fost tradus spre sfârşitul anului 1952 de către Editura de Stat.

Deşi, după cum rezultă din introducere, el a fost alcătuit pentru învăţământul mediu din Uniunea Sovietică, prin conţinutul său, care cuprinde întreg materialul terapeutic uzual, cât şi prin nivelul ridicat la care sunt tratate subiectele, va fi folositor atât studenţilor în farmacie, cât şi cadrelor calificate din producţie.

Cartea lui S e n o v are la bază materialul terapeutic modern prevăzut în ediţia a VIII-a a Farmacopeei de Stat Sovietice, şi cea mai recentă literatură farmaceutică şi medicală.

O caracteristică valoroasă a manualului este îmbinarea armonioasă dintre practică şi teorie, care străbate toată lucrarea.

Manualul cuprinde trei părţi:

1. Introducerea, în care se arată obiectul chimiei farmaceutice, regulile de bază ale disciplinei, istoricul ei şi în special al realizărilor ştiinţei ruse şi sovietice, precum şi un studiu amănunţit al criteriilor de control al medicamentelor.

2. Partea specială, în care sunt descrise preparatele oficiale, precum şi unele produse noi neoficiale. Medicamentele anorganice sunt studiate pe grupe şi subgrupe, având ca bază legea periodicităţii elementelor a lui Mendeleev. Medicamentele organice sunt împărţite în seria alifatică şi aromatică pe funcţiuni, după modelul tratatului clasic al savantului rus B e i l s t e i n. Alcaloizii, vitaminele, preparatele hormonale, şi antibioticele sunt tratate în capitole speciale.

3. O serie de anexe care cuprind date privitoare la analiza formelor farmaceutice finite complexe, precum şi tabele cu diferite constante necesare practicii farmaceutice.

Din parcurgerea materialului, se desprinde progresul uriaş realizat de ştiinţa şi industria farmaceutică în condiţiile create de Puterea Sovietică, precum şi importanţa care se dă în învăţământ controlului analitic, deci calităţii medicamentului.

Editura de Stat prezintă această lucrare în condiţii tehnice foarte bune.

Se recomandă acest manual atât elevilor din învăţământul mediu farmaceutic, studenţilor în farmacie, cât şi farmaciştilor profesionişti, care vor găsi în el foarte multe informaţii noi şi preţioase pentru creşterea lor profesională.

C. N. Ionescu

INTREPRINDEREA
POLIGRAFICĂ Nr. 4
BUCUREŞTI

Preţul lei 10.—